

光電子分光法を用いた GaAs(100) における表面光起電力の超高速時間変化の研究

2008 年 3 月

佐賀大学大学院工学系研究科
エネルギー物質科学専攻

徳富 信二

概要

半導体表面は、結晶格子の終端部のためダングリングボンドが存在する。このため表面準位ができ、この表面準位にキャリアが捕獲され表面層のバンドが曲がる。表面光起電力 (Surface photo-voltage, SPV) 効果とは、バンドギャップ以上の光子エネルギーを持つ光を照射すると半導体中に電子・正孔対が生成され、表面層のバンドの曲がりによって電子・正孔対が空間分離したことによって新たなポテンシャルが発生し、バンドの曲がりが増加することである。空間分離した後、電子と正孔は表面で再結合し SPV は減衰する。

SPV 効果は半導体表面層のバンドの曲がりと励起キャリアに密接に関係しており、半導体フォトカソード、光化学反応、太陽電池や光検出器などの半導体デバイスの開発にとって重要である。GaAs 系半導体フォトカソードは電子源として注目されているが、強いパルスレーザーで励起すると SPV 効果によって放出電流の飽和が起きてしまうので、次世代のフォトカソードにおいて、SPV 効果を抑制することが求められている。従って、GaAs における SPV 効果を調べることはフォトカソードなどに応用するため必要である。このような応用だけでなく、SPV 効果を調べることは、半導体表面の非平衡状態の解明という基礎的課題としても重要である。従来より静的な SPV 効果は知られていたが、動的な SPV 効果については、半導体として代表的な Si や GaAs において、サブナノ秒からマイクロ秒の時間領域の研究報告がなされている程度で、光励起直後の動的な SPV についての報告は非常に少なく詳しいことは明らかになっていない。

本研究は、*n*-type 及び *p*-type GaAs(100)においてレーザーを用いた超高速時間分解価電子帯光電子分光法を用い、フェムト秒からピコ秒の時間領域における SPV の時間変化を光励起による非平衡電子状態のダイナミクスを基に調べることを目的とした。

GaAs(100)においてレーザー2光子による時間分解光電子測定を行った結果、ピコ秒領域における SPV の時間変化が得られた。*n*-type GaAs(100)における SPV の時間変化は、数ピコ秒で急速に減衰した後に数百ピコ秒かけてゆっくり減衰し 1000ps 以上の長寿命成分が存在することが見出された。ドーパント濃度依存性、温度依存性、励起光強度依存性などの結果から、数ピコ秒の減衰はホットエレクトロンが寄与していると結論される。SPV の立ち上がりは観測できなかったが、時間分解能 (430fs) とほぼ同程度という計算結果と合致している。他方、*p*-type GaAs(100)における SPV の時間変化には2つの立ち上がりと減衰が観測された。SPV の立ち上がり時間はドーパント濃度が高いほど早いので空間電荷層 (Space charge region, SCR) での表面電場に依存すると結論され、2つの立ち上がりは軽い正孔と重い正孔に対応していると考えられる。*n*-type と *p*-type の両方で観測された数百ピコ秒の遅い SPV の減衰は、SCR が数十 nm と大きい場合は熱励起過程が主であり、SCR が数 nm と小さい場合はトンネル過程と考えられるが、熱励起過程とトンネル過程の両方が寄与している場合もある。

目次

概要.....	i
1. 序論.....	1
1.1. はじめに.....	1
1.2. 表面光起電力効果.....	3
1.2.1. 半導体表面の静電的特性.....	3
1.2.2. 表面光起電力効果.....	6
1.3. 本研究の目的.....	8
参考文献.....	9
2. 実験.....	11
2.1. 実験法.....	11
2.1.1. 光電子分光法.....	11
2.1.2. 時間分解光電子分光法（ポンプ プローブ法）.....	13
2.1.3. 2光子による光電子放出.....	15
2.2. 実験システム.....	17
2.2.1. 光電子分光システム.....	17
2.2.2. レーザーシステム.....	19
2.2.3. ポンプ プローブ光電子分光システム.....	21
2.3. 実験条件.....	23
2.3.1. 試料作製・評価.....	23
2.3.2. レーザーパルス強度の最適化.....	25
2.3.3. 時間分解能・時間原点の評価.....	27
2.3.4. 表面ポテンシャルの評価.....	30
参考文献.....	33
3. 実験結果.....	34
3.1. <i>n</i> -type GaAs(100).....	34
3.1.1. 時間分解価電子帯光電子スペクトル.....	34
3.1.2. SPV の時間変化.....	36
3.1.3. 結果のまとめ.....	42
3.2. <i>p</i> -type GaAs(100).....	43
3.2.1. 時間分解価電子帯光電子スペクトル.....	43
3.2.2. SPV の時間変化.....	45
3.2.3. 結果のまとめ.....	49

4.	考察	50
4.1.	SPV の発生過程.....	50
4.1.1.	<i>n</i> -type GaAs(100)について	50
4.1.2.	<i>p</i> -type GaAs(100)について	53
4.2.	非熱平衡状態における SPV の減衰.....	55
4.2.1.	<i>n</i> -type GaAs(100)について	55
4.2.2.	<i>p</i> -type GaAs(100)について	60
4.3.	準熱平衡状態における SPV の減衰.....	62
4.4.	考察のまとめ	66
	参考文献.....	68
5.	結論	69
6.	今後の課題	71
	謝辞.....	72
	付録.....	73
	GaAs(100)における 1 光子励起と 2 光子励起による光電子スペクトルの違い	73
	略語一覧.....	75

1. 序論

1.1. はじめに

半導体を光励起すると励起キャリアが生成されるが、そのエネルギー緩和や移動に伴って、平衡状態では見られない様々な現象が起きることが知られている。例えば、光励起キャリアの移動によって生じた過渡電流から発生するパルステラヘルツ放射、エネルギー緩和の際に放出されたフォノンの位相が揃っているために生じるコヒーレントフォノンなどがある。¹⁾ これらは近年、フェムト秒レーザーの開発によって測定が可能となった。表面光起電力 (Surface photo-voltage, SPV) 効果もまた、光励起によって生成された電子正孔対が半導体の表面電場によって空間分離することで新たなポテンシャルが発生する現象である。

表面における光励起された電子正孔の非平衡状態や再結合などに関係しているSPV効果は、半導体フォトカソード、光化学反応、太陽電池や光検出器などの半導体デバイスの開発にとって重要である。半導体フォトカソードは、スピン偏極電子源として非常に注目されており、大きいビーム電流と小さい初期エミッタンスが必要である。しかし、半導体フォトカソードを強いパルスレーザーで励起するとSPV効果によって放出電流が飽和してしまう。次世代のフォトカソードの開発として、この飽和を克服するには、負の電子親和力 (Negative electron affinity, NEA) 表面を形成したGaAs型半導体においてSPV効果を抑制する必要があり、GaAs-GaAsPなどの歪み超格子結晶を用いて高いスピン偏極度や量子効率をもつ電子ビームの生成も試みられている。^{2, 3)}

従って、GaAs において SPV 効果の時間変化を調べることは、フォトカソードなどへの応用にとっても、また半導体表面の光励起キャリアの緩和過程や非平衡状態の解明という基礎的課題としても重要である。

最近、放射光とレーザーを組み合わせた時間分解光電子分光法を用いてSi(111)やSiO₂/Si(100)のような半導体表面におけるSPV効果の研究が行われている。⁴⁻⁷⁾ 一方、*n*-type GaAsにおいては、放射光とパルス間隔 5nsの 510nmレーザーを用いた光誘起効果の研究がなされているが、観測された内殻光電子スペクトルには、試料表面の照射効果が現れている。⁸⁾

放射光とレーザーを組み合わせた内殻光電子分光測定によりマイクロ秒の時間領域で *p*-type GaAsやGaAs-GaAsP超格子におけるSPVの緩和についての研究もなされている。⁹⁻¹²⁾ *p*-type GaAsにおけるSPVの時間変化は試料温度に強く依存し、マイクロ秒のSPVの緩和は、熱励起かトンネル効果による電子正孔の再結合過程で説明できると報告されている。光子エネルギー70eVのフェムト秒レーザーパルスを用いてGaAs(100)におけるSPVの時間変化について研究され、*p*-type GaAsにおいて光励起後 500fs以内でSPVが立ち上がり数十ピコ秒で緩和することが報告されているが、実験データの精度が不足しており、詳しい議論は成されていない。¹³⁾

このように半導体表面における SPV 効果について、ナノ秒より早い時間領域において詳しいことはわかっていない。そこで GaAs(100)においてフェムト秒からピコ秒の時間領域

における SPV の時間変化を光励起による非平衡電子状態のダイナミクスを基に調べる。

1.2. 表面光起電力効果

1.2.1. 半導体表面の静電的特性

半導体として代表的な物質には Si と GaAs があり、前者は間接バンドギャップ半導体でエレクトロニクスとして多く用いられている。後者は直接バンドギャップ半導体で高い移動度を示すため、光学的な応用に用いられている。特に半導体の表面特性は半導体デバイスの電荷移動メカニズムと密接な関係がある。半導体の最表面はバルクと異なった電子状態が形成され、表面第 1 層の原子にはダングリングボンドがあり、この存在が最表面の物性を大きく特徴づけている。表面電荷の影響などは原子層レベルから絶縁物などでは数 μm 以上に及ぶが、清浄表面の原子配列や電子構造は数原子層でバルクとほとんど変わらなくなる。この電子状態は、表面とバルクの間で熱平衡状態になるようにするために両者の間で電荷移動が起こるからである。電荷移動の結果、半導体内部に電場が発生する。この領域は空間電荷層 (Space charge region、SCR) と呼ばれておりバルクまで広がっている。表面電場によって SCR ではバンドが曲がる。このバンドベンディング領域は電位と電荷に関する Poisson 方程式を解くことによって説明できる。

ポテンシャルは半導体の内部で $\psi(\infty) = 0$ とし半導体表面は $\psi(0) = \psi_s$ であり ψ_s を表面ポテンシャルと呼ぶ。電子濃度 n と正孔濃度 p はポテンシャル ψ によって次のように表わされる。

$$n = n_0 e^{\beta\psi}, \quad p = p_0 e^{-\beta\psi}, \quad \beta \equiv e/k_B T \quad (1-1)$$

ここで、 n_0 、 p_0 は半導体バルクでの熱平衡濃度である。

Poisson 方程式は以下のように表すことができる。

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{Q(x)}{\epsilon_s \epsilon_0} \quad (1-2)$$

ここで、 ϵ_s は半導体の比誘電率、 ϵ_0 は真空誘電率である。式(1-2)において、電荷として電子、正孔、イオン化ドナー、イオン化アクセプターすべてを考慮すると、

$$Q(x) = q(N_D^+ - N_A^- + p - n) \quad (1-3)$$

と書くことができる。半導体バルクでは電気的中性条件、

$$N_D^+ - N_A^- = p_0 - n_0 \quad (1-4)$$

が成立している。式(1-3)、(1-4)を式(1-2)の Poisson 方程式に代入すると、

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{q}{\epsilon_s \epsilon_0} [p_0 (e^{-\beta\psi} - 1) + n_0 (e^{\beta\psi} - 1)] \quad (1-5)$$

式(1-5)に $d\psi/dx$ を掛けて半導体内部から表面へ向けて積分する。電界 $E = -d\psi/dx$ を用いると積分結果は、

$$E = \pm \frac{2k_B T}{eL_D} F(\psi) \quad (1-6)$$

$$F(\psi) \equiv \left[\left(e^{-\beta\psi} + \beta\psi - 1 \right) + \frac{n_0}{p_0} \left(e^{\beta\psi} - \beta\psi - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (1-7)$$

$$L_D \equiv \left(\frac{2\varepsilon_s \varepsilon_0 k_B T}{p_0 e^2} \right)^{1/2} \quad (1-8)$$

である。式(1-6)において、+ 符号は $\psi > 0$ 、- 符号は $\psi < 0$ に対応している。

SCR の深さ d は、式(1-2)を $x = 0$ で $\psi = 0$ 、 $x = d$ で $d\psi/dx = 0$ の境界条件で解くと、

$$\psi_s = \frac{qN_D}{\varepsilon_s \varepsilon_0} \left(dx - \frac{1}{2} x^2 \right) \quad (1-9)$$

と表すことができる。ここで $Q(x) = qN_D$ と置いた。 $x = d$ とすると

$$d = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s \varepsilon_0 \psi_s}{eN_D}} \quad (1-10)$$

と表すことができる。

不純物半導体のフェルミ準位は、表面ポテンシャルを決める上で必要であり、温度と不純物濃度に依存する。 n -type 半導体において低温では、ドナー準位の電子の一部が伝導帯の底に励起しているのみで価電子帯は完全に満ちている。したがって、フェルミ準位はドナー準位と伝導帯の底の間に位置している。温度が上昇すると価電子帯から伝導帯への励起が起こり、フェルミ準位は真性半導体の値に近づく。一方、 p -type 半導体において低温では、ほとんどアクセプタ - がホールを束縛しているため伝導帯に電子は存在しない。したがって、フェルミ準位はアクセプタ - 準位と価電子帯の上端の間にある。温度が上昇すると n -type 半導体と同様に、価電子帯から伝導帯の励起が支配的になり、フェルミ準位は真性半導体の値に近づく。以下で不純物を含む半導体のフェルミ準位の導出について示す。

伝導帯と価電子帯の等エネルギー面を球面と仮定し、電子と正孔の有効質量をそれぞれ m_e 、 m_h とすれば電子、正孔のエネルギーは、

$$E = E_C + \frac{\hbar^2}{2m_e} \bar{k}^2, \quad E = E_V - \frac{\hbar^2}{2m_h} \bar{k}^2 \quad (1-11)$$

となる。ここで E_C と E_V は、それぞれバルクにおける伝導帯の底と価電子帯の上端である。

伝導帯と価電子帯の状態密度 ρ_n 、 ρ_p は、

$$\rho_n(E) = \frac{(2m_e)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (E - E_C)^{1/2}, \quad \rho_p(E) = \frac{(2m_h)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (E_V - E)^{1/2} \quad (1-12)$$

となる。分布関数は、

$$f_n(E) = \frac{1}{\exp(\frac{E - \mu}{k_B T}) + 1}, \quad f_p(E) = \frac{1}{\exp(\frac{\mu - E}{k_B T}) + 1} \quad (1-13)$$

と表すことができる。伝導帯の電子濃度と価電子帯の正孔濃度は、

$$n_0 = \int_{E_C}^{\infty} \rho_n(E) f_n dE, \quad p_0 = \int_{-\infty}^{E_V} \rho_p(E) f_p dE \quad (1-14)$$

となる。ドナー準位に電子が入るとき、スピン正負の可能性がある。しかし、ドナー準位には2個の電子は収容できない。このような場合はドナー準位に限り、

$$f_n(E_D) = \frac{1}{\frac{1}{2} \exp(\frac{E_D - \mu}{k_B T}) + 1} \quad (1-15)$$

とフェルミ分布関数を変更する必要がある。ここで E_D はドナー準位である。アクセプター、ドナー準位にある電子と正孔の密度はそれぞれ n_D 、 p_A であり、

$$n_D = N_D f_n, \quad p_A = N_A f_p \quad (1-16)$$

とドナー濃度と分布関数の掛け合わせで表すことができる。中性条件は、 n -type の場合、

$$n = p + N_D - n_D \quad (1-17)$$

p -type の場合、

$$p = n + N_A - p_A \quad (1-18)$$

となる。式(1-17)、(1-18)に式(1-14)、(1-16)を代入してフェルミ準位を求めることができる。

1.2.2. 表面光起電力効果

SPVは、表面光起電力 (Surface photo-voltage) と呼ばれ、光励起によってポテンシャルが変化することである。すなわち、バンドギャップ以上の光子エネルギーを持つ光を照射すると半導体中に電子 正孔対が生成され、SCRの電場によって電子 正孔対が空間分離する。空間分離したことにより新たなポテンシャルが発生し、バンドの曲がりが増加することである。このSPV効果はシリコンとゲルマニウム表面で観測され、1947 年にBrattainによって報告された。¹⁴⁾

半導体結晶の表面は結晶格子の終端部のためダングリングボンドが存在する。このため表面準位ができ、その密度は表面状態によって左右される。 n -type 半導体では表面準位に電子が捕獲されると負に帯電するため、半導体中の正孔が引き寄せられ、表面のバンドが上方向へ曲がる。 p -type 半導体では表面準位に正孔が捕獲されると正に帯電するため表面のバンドが下方向へ曲がる。このようにバンドが曲がることで表面に電場が発生する。

図 1-1(a)、(b)にそれぞれ n -type と p -type における SPV の発生メカニズムの模式図を示す。 n -type の場合、SCR で光励起した電子 正孔対が表面電場によって電子はバルクの方へ、正孔は表面へ電場に沿って動く。これによって新たなポテンシャルが発生し SPV が起こる。一方 p -type の場合は表面のバンドの曲がり方が n -type と逆であるため、電子が表面へ正孔がバルクへ動くことでポテンシャルが発生する。

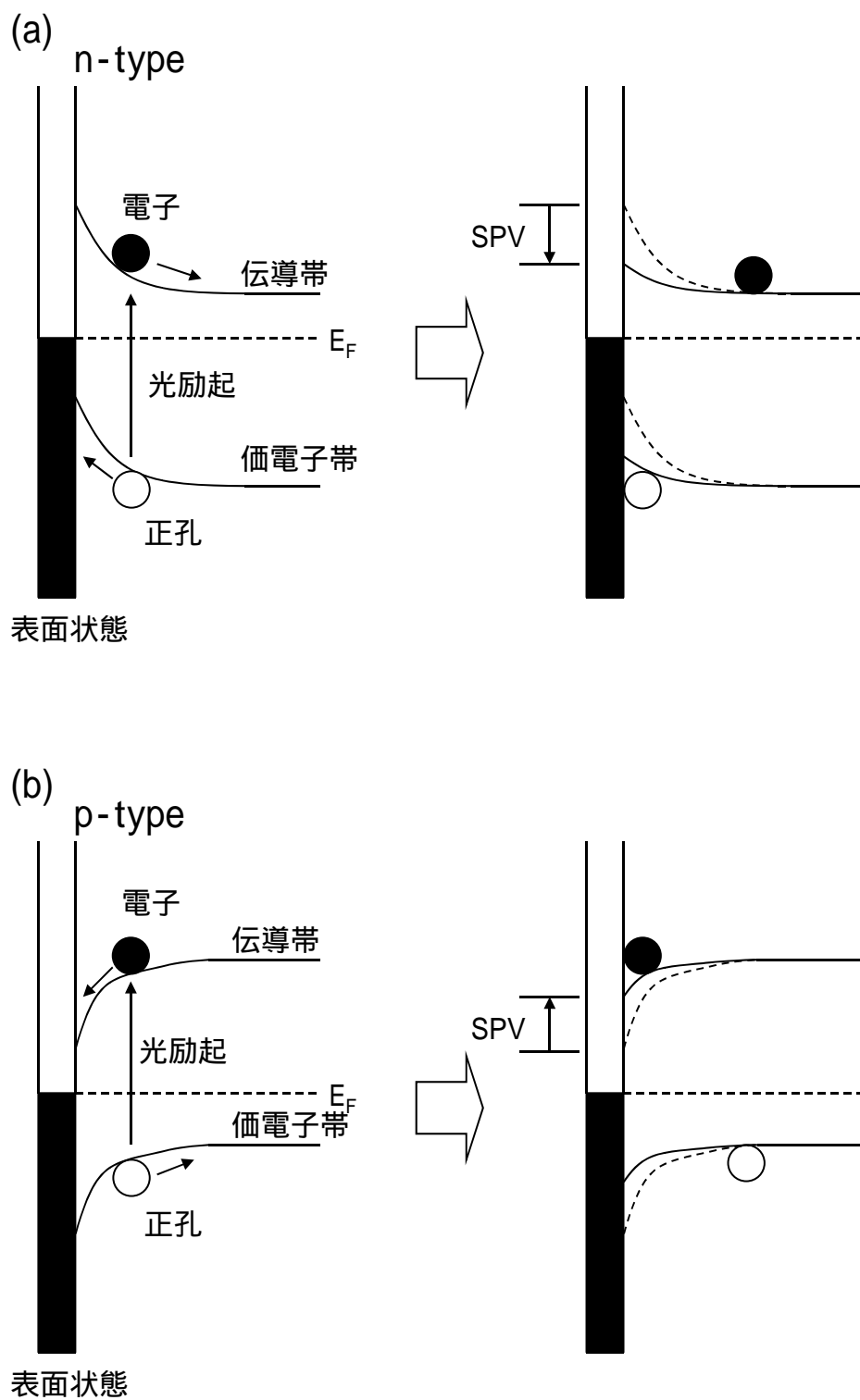


図 1-1 : SPV 発生メカニズムの模式図を示す。(a) : *n*-type 半導体。(b) : *p*-type 半導体。

1.3. 本研究の目的

1.1.で述べたように、SPV 効果は光励起による非平衡電子状態のダイナミクスとも関係しており興味深い。GaAs 型半導体はフォトカソードとして非常に有望視されており、*p*-type GaAs(100)においてナノ秒からマイクロ秒の時間領域で系統的に SPV の時間変化が調べられているが、より早い時間領域についてよくわかっていない。

従って本研究は、*n*-type 及び *p*-type GaAs(100)においてレーザーを用いた超高速時間分解価電子帯光電子分光法を用い、フェムト秒からピコ秒の時間領域における SPV の時間変化を光励起による非平衡電子状態のダイナミクスを基に調べることを目的とする。

論文の構成は、第二章で実験法、実験システムや実験条件について説明している。第三章ではレーザー2 光子による時間分解光電子測定によって得られた価電子帯スペクトルを示している。また、得られた価電子帯スペクトルから SPV の時間変化についてドーパントや温度、ポンプ光の励起光強度を変えた測定を行った結果も示している。第四章では第三章で得られた結果をもとに、SPV の時間変化について考察を行っている。

参考文献

- 1) M. C. Beard, G. M. Turner, and C. A. Schmuttenmaer: Phys. Rev. B **62** (2000) 15764. “Transient photoconductivity in GaAs as measured by time-resolved terahertz spectroscopy”
- 2) A. Herrera-Gómez, G. Vergara, and W. E. Spicer: J. Appl. Phys. **79** (1996) 7318. “Physics of high-intensity nanosecond electron source: Charge limit phenomenon in GaAs photocathodes”
- 3) K. Togawa, T. Nakanishi, T. Baba, F. Furuta, H. Horinaka, T. Ida, Y. Kurihara, H. Matsumoto, T. Matsuyama, M. Mizuta, S. Okumi, T. Omori, C. Suzuki, Y. Takeuchi, K. Wada, K. Wada and M. Yoshioka: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A **414** (1998) 431. “Surface charge limit in NEA superlattice photocathodes of polarized electron source”
- 4) J. P. Long, H. R. Sadeghi, J. C. Rife, and M. N. Kabler: Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 1158. “Surface Space-Charge Dynamics and Surface Recombination on Silicon(111) Surface Measured with Combined Laser and Synchrotron Radiation”
- 5) M. Marsi, R. Belkhou, C. Grupp, G. Panaccione, A. Taleb-Ibrahimi, L. Nahon, D. Garzella, D. Nutarelli, E. Renault, R. Roux, M. E. Couprie, and M. Billardon: Phys. Rev. B **61** (2000) 5070. Transient charge carrier distribution at UV-photoexcited SiO₂/Si interfaces”
- 6) W. Widdra, D. Bröckler, T. Gießel, I.V. Hertel, W. Krüger, A. Liero, F. Noack, V. Petrov, D. Pop, P. M. Schmidt, R. Weber, I. Will, and B. Winter: Surf. Sci. **543** (2003) 87. “Time-resolved core level photoemission: surface photovoltage dynamics of the SiO₂/Si(100) interface”
- 7) D. Bröcker, T. Gießel, and W. Widdra: Chem. Phys. **299** (2004) 247. “Charge carrier dynamics at the SiO₂/Si(100) surface: a time-resolved photoemission study with combined laser and synchrotron radiation”
- 8) J. P. Long, S. S. Goldenberg, and M. N. Kabler: Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 1014. “Pulsed Laser-Induced Photochemical Decomposition of GaAs(110) Studied with Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy Using Synchrotron Radiation”
- 9) S. Tanaka, S. D. More, J. Murakami, M. Itoh, Y. Fujii, and M. Kamada: Phys. Rev. B **64** (2001) 155308. “Surface photovoltage effects on *p*-GaAs(100) from core-level photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation and laser”
- 10) S. Tanaka, S. D. Moré, K. Takahashi, and M. Kamada: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 659. “Dynamics of Surface Photovoltage Effects on Clean and Negative Electron Affinity Surface of *p*-GaAs(100)”
- 11) S. Tanaka, S. D. Moré, K. Takahashi, M. Kamada, T. Nishitani, and T. Nakanishi: Surf. Rev. Lett. **9** (2002) 1297. “SURFACE-PHOTOVOLTAGE EFFECT IN A GaAs-GaAsP SUPERLATTICE STUDIED WITH COMBINATION OF SYNCHROTRON RADIATION AND THE LASER”
- 12) S. Tanaka, T. Nishitani, T. Nakanishi, S. D. Moré, J. Azuma, K. Takahashi, O. Watanabe, and M. Kamada: J. Appl. Phys. **95** (2004) 551. “Surface photovoltage effect and its time dependence in GaAs-GaAsP superlattice studied with combination of synchrotron and laser radiation”

- 13) P. Siffalovic, M. Drescher, and U. Heinzmann: Europhys. Lett. **60** (2002) 924. “Femtosecond time-resolved core-level photoelectron spectroscopy tracking surface photovoltage transients on *p*-GaAs”
- 14) W. H. Brattain: Phys Rev. **72** (1947) 345. “Evidence for Surface State on Semiconductors from Change in Contact Potential on Illumination”

2. 実験

2.1. 実験法

2.1.1. 光電子分光法

光電子分光法とは、一定のエネルギーを持つ X 線や紫外線を物質に照射したときに放出される光電子の運動エネルギーを解析することにより、物質の電子状態の情報を得ることである。図 2-1 に光電子分光法の模式図を示す。

今回は作製した表面評価のため Al-K α 線を用いた X 線光電子分光測定 (XPS) 表面のバンドベンディング量を測定するために表面敏感な He-II 共鳴線を用いた真空紫外光電子分光測定 (UPS) フェムト秒の時間分解能を得るためにレーザーを用いた光電子分光測定を行った。XPS では深い内殻準位を測定することが可能であり、試料表面の汚染物質の有無を調べることができる。図 2-2 に電子の運動エネルギーと平均自由行程を示す。¹⁾ UPS は XPS に比べて光子エネルギーが小さいため、出てくる電子の運動エネルギーも小さい。図 2-2 で示すように電子の運動エネルギーが 35 eV 程度するとき、電子の平均自由行程は数 nm であるため、放出される電子のほとんどが最表面からであると考えられる。したがって、非常に表面敏感な手法である。一方、時間分解測定を行うために用いたレーザー光子の光子エネルギーは約 9 eV なので、電子の平均自由行程は 3 ~ 10 nm と見積もることができる。

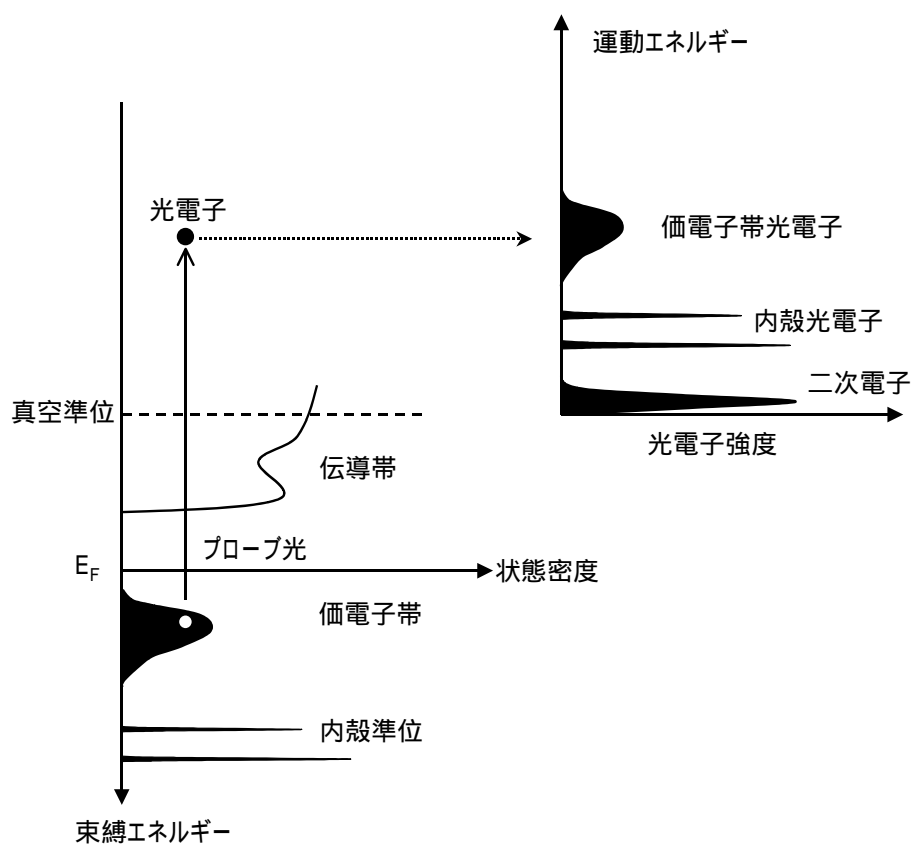


図 2-1：光電子分光法の模式図。

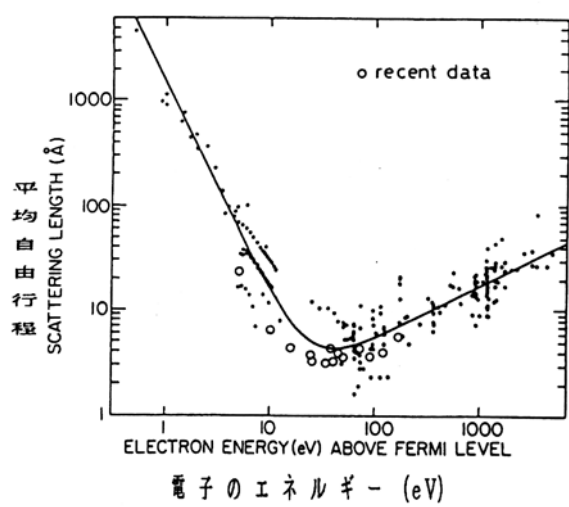


図 2-2：電子の平均自由行程。¹⁾

2.1.2. 時間分解光電子分光法（ポンプ プローブ法）

ポンプ プローブ法は2つのパルス光を同期させ、ポンプ光で誘起した状態に遅延時間をつけて照射したプローブ光で検出する方法である。この方法における時間分解能は装置の時間応答に依存せず、パルス幅と遅延時間の正確さによって決定される。ポンプ プローブ光電子分光法は、光源にレーザーを用いたレーザー光電子分光法やポンプ光にレーザー、プローブ光に放射光と組み合わせた手法がある。放射光を使用することで光子エネルギーを任意に決めることができるが、繰返しや時間分解能が放射光光源のバンチ長とバンチ数によって一意的に決まってしまう。既存の放射光施設における時間分解能は数 10ps 程度である。²⁾

希ガスを用いた高調波発生による時間分解光電子分光も行われている。³⁾ パルスネオンジェットを用いてフラックスが約 10^6 photons/s の 70eV の高次高調波を発生させ、*p*-type GaAs(100)におけるSPV効果の時間変化の研究が報告されている。しかし、変換効率が悪く光源が不安定であるため光電子測定をするには信号強度が弱くS/N比が上げられないという欠点がある。本実験では光源の安定性と強度を得るため、ポンプ光とプローブ光にフェムト秒レーザーを用いることでフェムト秒の時間分解能を得ることを可能にした。

図 2-3 に *n*-type 半導体において、SPV 効果によって光電子スペクトルがシフトしている模式図を示す。ポンプ光を照射することで電子 正孔対を生成し、表面電場によって電子 正孔対が空間分離し、新たなポテンシャルが発生してバンドの曲がりが増加する。ポンプ光に対して遅延時間をつけたプローブ光を照射すると、バンドの曲がりが増加しただけ、放出される光電子スペクトルは低運動エネルギー側へシフトする。従って、光電子スペクトルのシフト量を測定することで SPV 効果の情報を得ることができる。

n-type

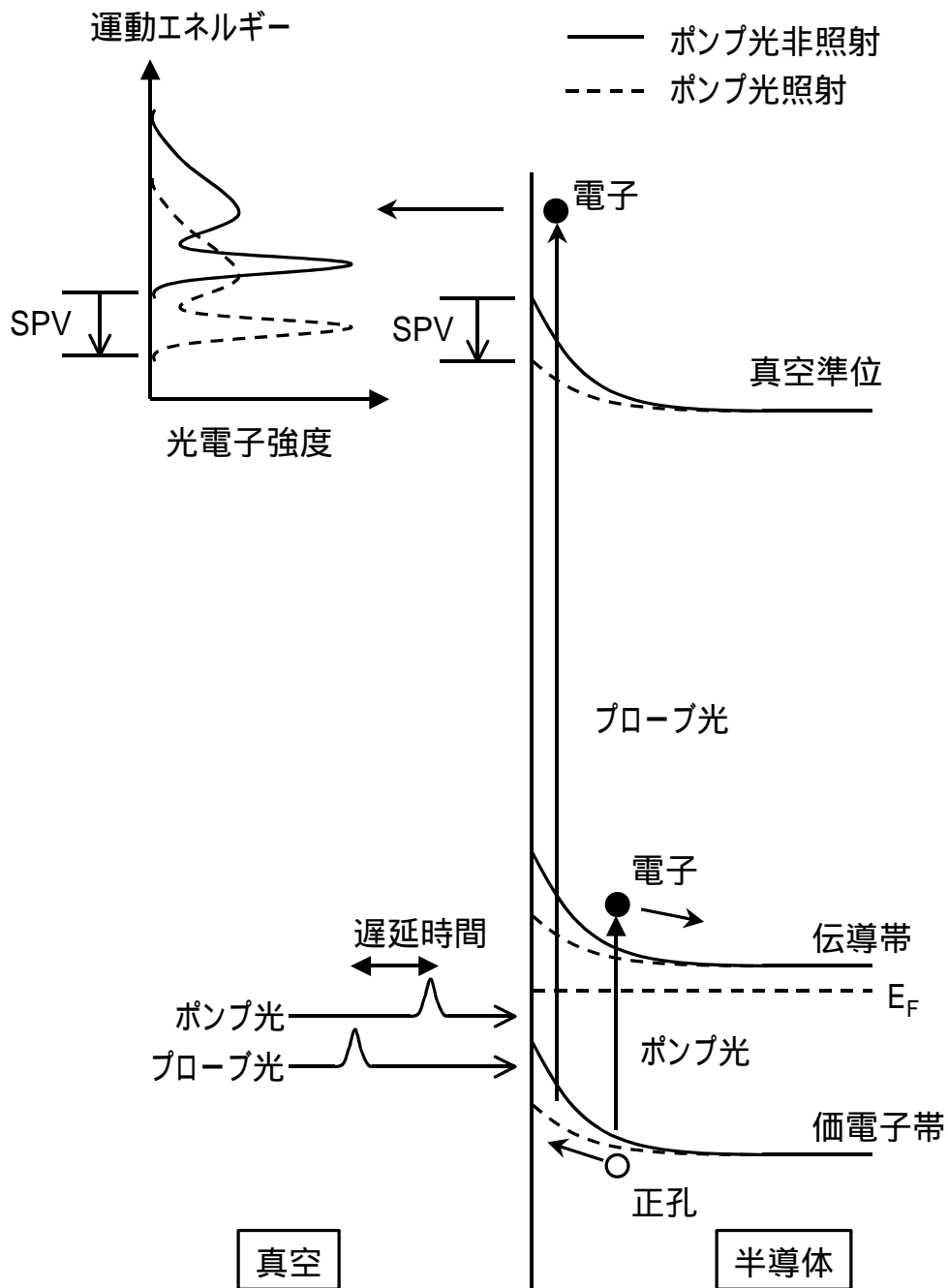


図 2-3 : n-type 半導体におけるポンプ プローブ光電子分光法での SPV 効果による光電子スペクトルのエネルギーシフトの模式図。

2.1.3. 2 光子による光電子放出

時間分解光電子測定で用いた光子エネルギーはTi:sapphire再生増幅器からの基本波（1.56eV）とその三倍高調波（4.69eV）である。図 2-4 に 2 光子励起による光電子放出過程の模式図を示す。用いた三倍高調波のエネルギーよりもGaAsの価電子帯の上端から真空準位までのエネルギーが大きいため、電子を真空準位より上に励起することができない。

²⁾ しかし、三倍高調波の 1 光子で 1 度中間状態まで励起した後にもう一度再励起することで光電子放出が可能となる。2 光子励起で光電子放出を行うため中間準位を経由することになり、中間準位の状態密度や選択則の違いによる影響を受けて得られる光電子スペクトルは 1 光子の光電子スペクトルと比べて異なる。この 1 光子と 2 光子励起による光電子スペクトルの違いについては本論文の付録に示す。本研究ではスペクトルの形状から状態密度について議論する訳ではなく、ポンプ光の効果によるスペクトルシフトを問題とするので 1 光子励起によって得られたスペクトルとの違いは無視する。

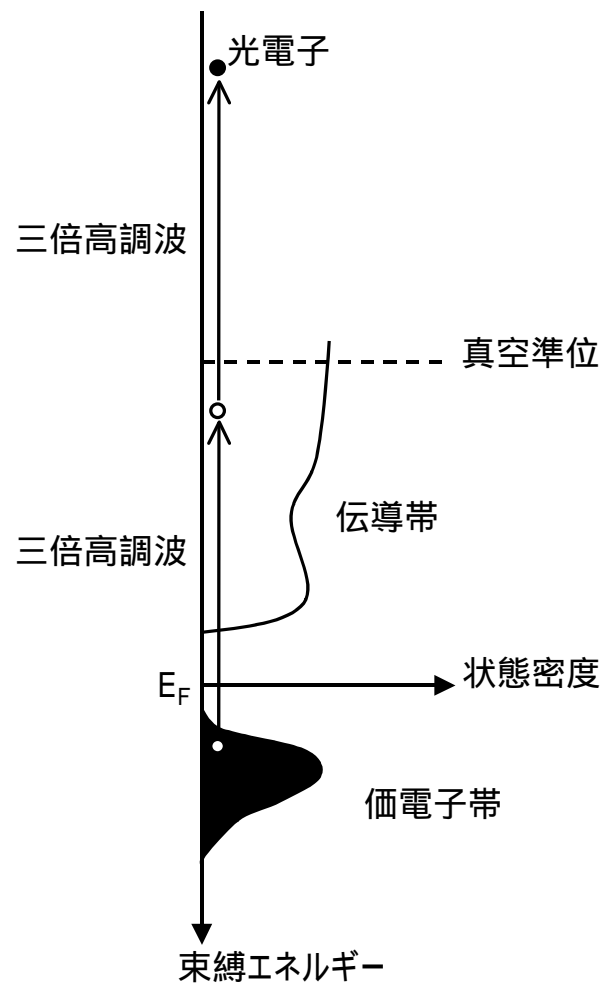


図 2-4 : 2 光子励起による光電子放出過程の模式図。

2.2. 実験システム

2.2.1. 光電子分光システム

本実験は、Saga Light Source (Saga-LS)の佐賀大学ビームラインエンドステーション BL13U において行った。図 2-5 は、BL13U のエンドステーションを下流から撮影した写真である。図 2-6 に BL13U エンドステーションの光電子分光システムを示す。光電子分光システムは超高真空チェンバーである分析槽と準備槽、高真空に保たれている試料導入槽から構成されている。

準備槽は試料を加熱するためのSi板ヒーター、試料をスパッタリングできるイオンガン (ULVAC-PHI、USC-5) 作製した試料の表面を観察できる低速電子線回折装置 (LEED) (OCI、Vacuum Microengineering、BDL600IR-LMX) を備えている。また、導入した試料に金属等を蒸着できるように電子ビーム蒸着源と膜厚を制御するための水晶振動子膜厚計を備えている。真空度は 1.5×10^{-8} Pa以下に保たれており、作製した試料を *in situ* で試料分析槽へ輸送することが可能である。

分析槽は、光源としてアンジュレータ光以外にX線源(PSP Vacuum Technology、TX 400/2)、ヘリウムランプ (Gammadata Scienta、VUV 5010) が利用でき、試料温度を 5Kから 400K までコントロールできるヘリウムクライオスタットと加熱ヒーターを備えている。測定中の真空度は 1.8×10^{-8} Pa以下である。

光電子測定には高分解能・角度分解静電半球型電子エネルギーアナライザー (MB Scientific、A-1) を用いた。このアナライザーはマイクロチャンネルプレート (MCP)、蛍光スクリーンとCCDカメラから構成される二次元検出器を備えている。エネルギー分解能はパスエネルギー2eVで 1.3meVである。⁴⁾ また、レーザーと組み合わせたポンプ プローブ光電子分光測定ができるように試料分析槽にレーザーを照射するための石英ビューポートを備えている。⁵⁾ レーザーを光源として用いたシステム全体でのエネルギー分解能は 300Kにおいて約 50meVである。

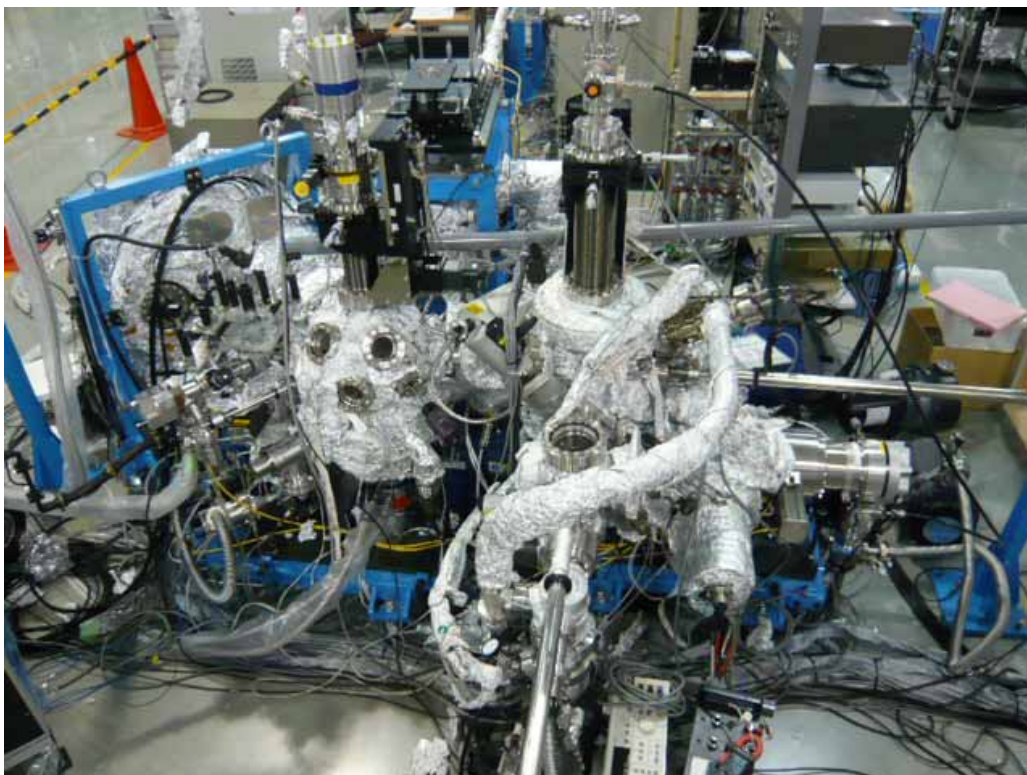


図 2-5 : ビームラインの下流から撮影した BL13U エンドステーションの光電子分光システム。

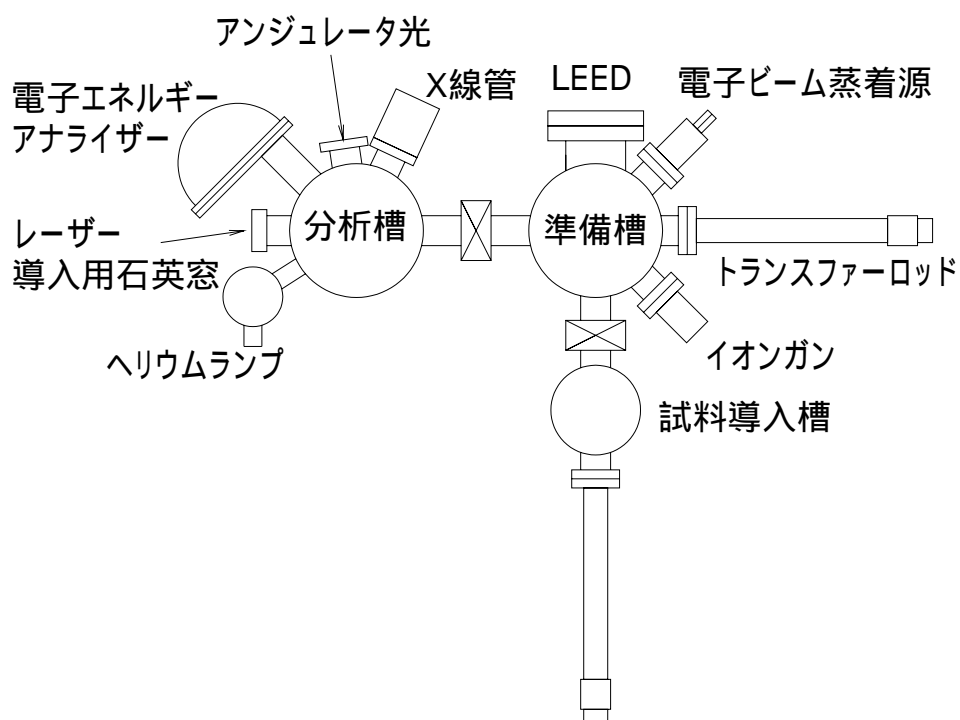


図 2-6 : BL13U エンドステーションの光電子分光システム。

2.2.2. レーザーシステム

サブピコ秒の時間分解光電子分光測定を行うために、光源として Ti:sapphire 再生増幅器を用いた。図 2-7 に示すように Ti:sapphire 再生増幅器は mode-locked Ti:sapphire 発振器 (COHERENT、Mira900) と再生増幅部 (COHERENT、Reg-A9000) 増幅部励起用レーザー (COHERENT、Verdi) で構成されている。

Mode-locked Ti:sapphire レーザーは、光の自己収束効果 (光カー効果) により自己モード同期発振を行う。すなわち共振器の中央に置いた Ti:sapphire 結晶が凸レンズとして作用するので、自己収束した光だけを透過させると高強度超短パルスが選択される。しかし、Sapphire は正の群速度分散を有するので、キャビティ内をパルスが往復する際にパルスの形が崩れてしまい、このままでは発振しない。そのため、これを補償するようにプリズムなどの負分散光学素子を共振器内に入れ、同一位相のモード同期を起こすことで 100fs 程度の超短パルス発振が得られる。再生増幅部では、Mira900 からの超短パルスをキャビティ内で数百倍に増幅する。増幅している間にパルスは正の群速度分散によって広がり、増幅後のパルス幅は約 40ps 程度になる。増幅した後に再度パルス圧縮し、高出力の超短パルス光を発生させる。表 2-1 に本実験で用いた Ti:sapphire 再生増幅器の性能を示す。

本実験では Ti:sapphire 再生増幅器からのパルス光を基本波とし、非線形結晶を用いて三倍高調波を発生させた。図 2-8 に三倍高調波発生装置の光学配置を示す。基本波を SHG 結晶に入射させることによって二倍高調波が発生する。基本波と発生した二倍高調波は、互いに直角な偏光を持ち群速度が異なる。したがって、三倍高調波を発生させるためには群速度の違いによる基本波と二倍高調波パルスの時間的なズレを補正し、かつ、偏光を揃えなければならない。また高調波の変換効率を考慮すると、十分な三倍高調波のパルスエネルギーを得るためにはレーザーパワー密度を上げる必要がある。そのため、全てのミラーに高反射率の多層膜ミラーを用い、非線形結晶へ入射させる際に凹面鏡を用いて集光した。二倍高調波は測定で使用しないためフィルターを用いてカットしている。

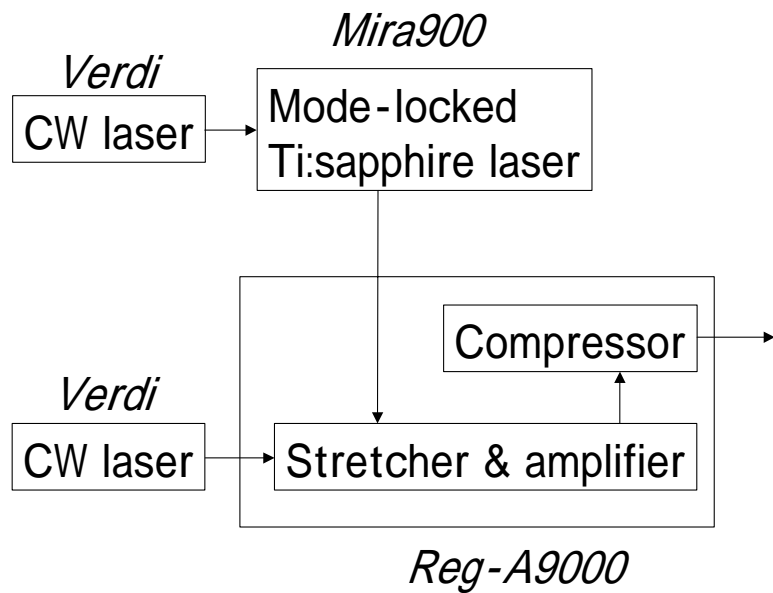


図 2-7 : Ti:sapphire 再生増幅器のシステム。

表 2-1 : Ti:sapphire 再生増幅器の性能諸元。

波長	780-820nm (1.59-1.51eV)
繰返し	10-300kHz
パルス幅	200fs
パルスエネルギー	2μJ

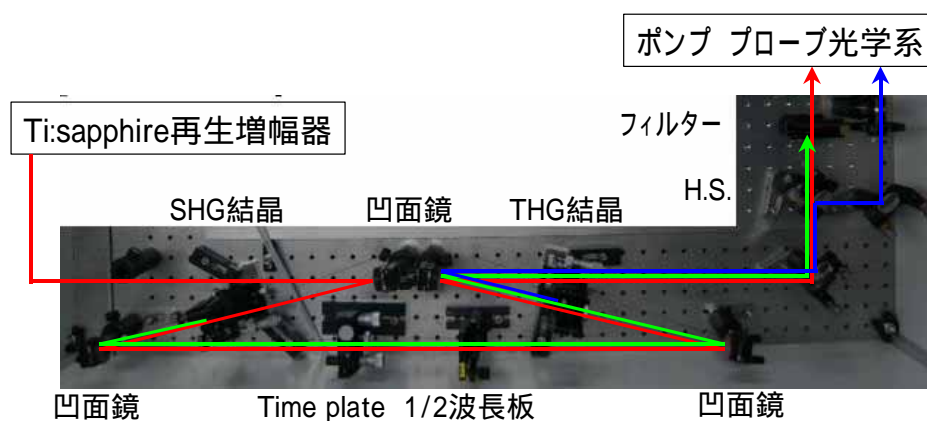


図 2-8 : 三倍高調波発生装置の光学配置図。Ti:sapphire 再生増幅器のパルス光 (赤) を基本波として、SHG 結晶に入射することで二倍高調波 (緑) を発生させる。THG 結晶で基本波と二倍高調波のパルスと偏光を揃えることで三倍高調波 (青) を発生させる。発生させた後に遅延時間をつけるために Harmonic Separator (H.S.) で光をわけると。二倍高調波は、フィルターでカットしている。

2.2.3. ポンプ プローブ光電子分光システム

図 2-9 にポンプ プローブ光電子分光システムを示す。Ti:sapphire 再生増幅器からの基本波 (796nm) をポンプ光、三倍高調波発生装置で発生させた三倍高調波 (265nm) をプローブ光として用いた。発生させたポンプ光とプローブ光は同軸上にあるため、遅延時間をつけるために Harmonic Separator (H.S.) によって別々の軸へわける。プローブ光に対してポンプ光の行路長を変化させて遅延時間をつける。遅延時間をつけた光を再び H.S. で同軸にのせて超高真空チェンバー内の試料まで導いた。

本測定では光電子放出を三倍高調波の 2 光子励起によって行っているため、光電子強度はプローブ光強度の二乗に比例する。そのため、ポンプ光に対してプローブ光の行路長を変化させて遅延時間を制御してしまうと、僅かなビームサイズ・位置の変化で光電子数が二乗で変化してしまう。このようなプローブ光の変化を防ぐために、ポンプ光の行路長を制御する光学配置にした。リニアステージを用いたディレイラインによって遅延時間 0ps から 1000ps まで制御することができる。今回使用したリニアステージ (THK、KLM46) は、リニアエンコーダによって 1 μ m という高精度な位置決めを維持しつつ高速移動が可能でボールネジ駆動のステージに見られる様な振動がないなど、従来のステージに比べて非常に信頼性が高い。このリニアステージと光電子分光装置を同じ PC で制御し、ポンプ光の光路にメカニカルシャッターを取り付けることでポンプ光非照射のスペクトルを含めた各遅延時間の光電子スペクトルを連続的に測定することを可能にした。これらによって、測定効率を向上させることができ、試料の経時変化によるスペクトルの形状変化を防ぐことができる。また、試料上におけるポンプ光とプローブ光の空間的な重なりは高倍率 CCD カメラを用いてチェックした。図 2-10 に高倍率 CCD カメラで見た蛍光板上におけるポンプ光とプローブ光を示す。図の中心以外に数個のスポットが見えているが、これは散乱光である。光学配置を光学計算ソフト「Shadow」において計算した結果、照射レーザーのスポットサイズは試料位置で 1.0mm \times 0.5mm であった。高倍率 CCD カメラによる目視から約 1.4mm \times 0.7mm と見積もることができた。計算よりもスポットサイズが大きいのは、凹面鏡から試料位置までの距離が計算とずれているためだと考えられる。

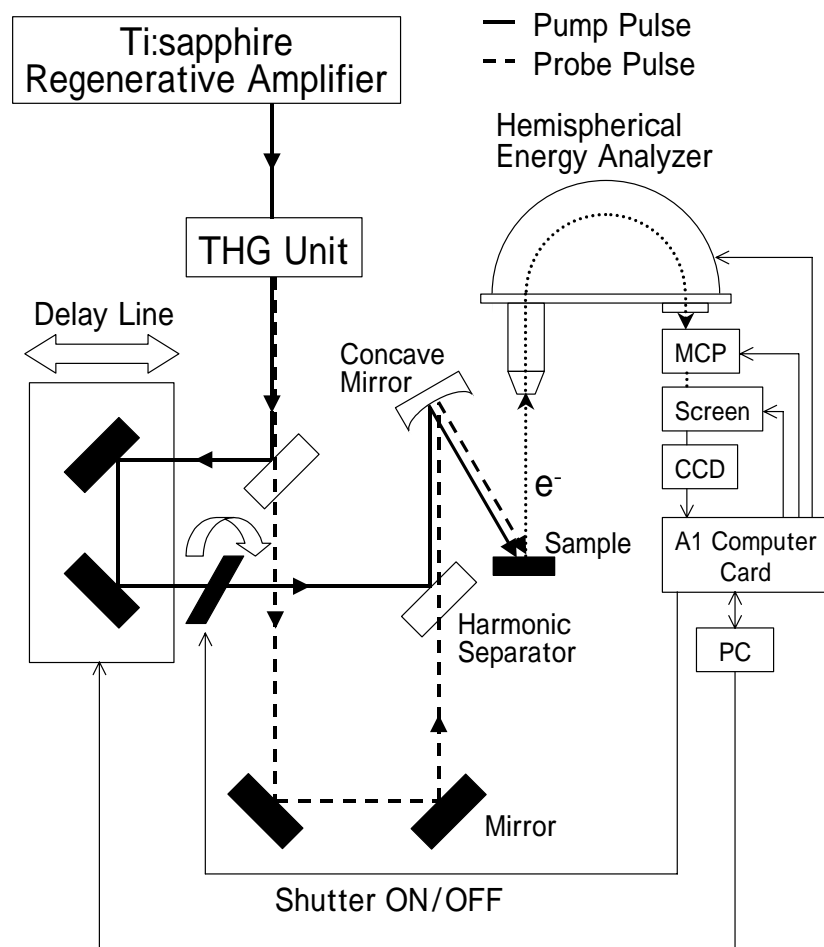


図 2-9：高分解能半球型電子アナライザーと Ti:sapphire 再生増幅器を用いたポンプ-プローブ光電子分光システム。

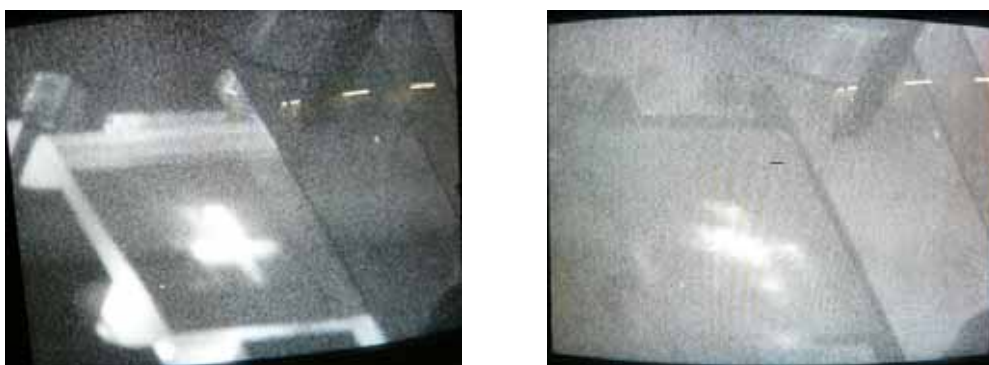


図 2-10：高倍率 CCD カメラで見た試料位置における蛍光板上でのポンプ光（左）とプローブ光（右）。

2.3. 実験条件

2.3.1. 試料作製・評価

今回使用した試料は、*p*-type GaAs(100)と *n*-type GaAs(100)でドーパント濃度は表 2-2 に示す。

モリブデンの試料ホルダーにSiヒーターを取り付け、その上にGaAs(100)基板を備え付けた。GaAs(100)表面は、すべての試料において試料準備槽でネオンスパッタリングとアニーリングを繰返し行うことによって作製した。アニール温度は 870K、スパッタリング中の真空度は 1.5×10^{-5} Paで行った。試料温度はパイロメータによって測定した。最初にアニーリングを数時間行い、その後にイオン加速電圧 2kVで 1 時間スパッタリングを行った。最後にアニーリングしながらイオン加速電圧を 1kVから 0.5kVにし、表面の汚染物質である炭素と酸素が無くなるまで繰返し行った。

得られたGaAs(100)再構成表面の評価はXPS、LEEDによって行った。その結果、XPSにおいて酸素・炭素とも検出限界以下であった。GaAs(100)表面は[*c*(4×4)、2×4、*c*(2×8)、1×6、4×6、*c*(8×2)など]異なった再構成表面の存在が報告されている。^{2,6,7)} 今回は図 2-9 に示すように*c*(8×2)構造が観測された。図の中心付近の余分なスポットはLEED像ではなく、LEED装置に特有のスポットである。870K程度のアニール温度では*c*(8×2)Ga-richな最構成表面が報告されている。⁸⁾ 図 2-11 にGa-rich *c*(8×2)の表面構造を示す。最表面がGaで覆われており、図中の点線で囲んだ部分は単位格子を示している。本実験で用いた表面は、図 2-12 で示した*c*(8×2)構造である。

表 2-2：本実験で用いた試料のドーパントタイプと濃度。

<i>p</i> -type GaAs(100)		
Zn-doped	3.0×10^{17} atoms/cm ³	(Bayville Chemical)
Zn-doped	1.3×10^{19} atoms/cm ³	(Mitsubishi Chemical)
<i>n</i> -type GaAs(100)		
Si-doped	4.0×10^{17} atoms/cm ³	(Mitsubishi Chemical)
Si-doped	1.2×10^{18} atoms/cm ³	(Mitsubishi Chemical)

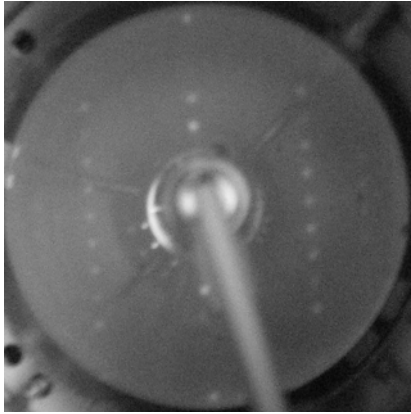


図 2-11： *p*-type GaAs(100) (Zn-doped、 3.0×10^{17} atoms/cm³)再構成表面におけるLEEDパターン。垂直入射でビームエネルギーは 61eV。

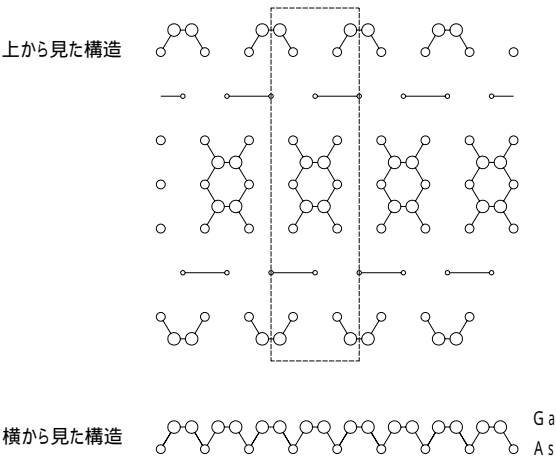


図 2-12： $c(8 \times 2)$ Ga-richな最構成表面構造。⁷⁾

2.3.2. レーザーパルス強度の最適化

本実験において、レーザーを試料に照射する際、凹面鏡を用いて集光している。そのため、レーザー強度を強くしてしまうと自己収束による試料破壊や空間電荷効果などの影響により測定したいスペクトルを得ることができなくなる可能性がある。⁹⁾ このような影響を避けてS/N比を上げるためには、1パルスあたりのレーザー強度を抑えて繰返しを増やす必要がある。

ポンプ光の光子エネルギーは 1.56eVである。この光子エネルギーは、GaAsのバンドギャップより少し大きい程度なので価電子帯の電子を伝導帯へ励起することはできるが、ポンプ光の1光子励起によって光電子放出は起こらない。しかし、本測定のように高強度レーザー光を集光すると多光子励起によって光電子放出が起きる可能性があるため、多光子過程によって光電子放出が起こらない強度にする必要がある。ポンプ光のレーザー強度の最適化は、基本波をサンプルに照射しレーザー強度を変化させて光電子分光測定を行い光電子が検出されないレーザー強度にした。その結果、パルス光強度 30MW/cm²以下では基本波による光電子スペクトルは検出されなかった。よって、本測定のポンプ光のパルス光強度は 30MW/cm²以下で用いた。

プローブ光強度の最適化は、プローブ光強度を変えながら価電子帯光電子スペクトルを測定することで行った。2光子励起による光電子放出なので光電子強度はレーザー強度の二乗に比例する。これまでの研究において、励起光強度を強くしていくとスペクトルのシフトとともに光電子強度の飽和が起きることがわかっている。⁹⁾ 図 2-13 に各プローブ強度における光電子の積分強度を示す。プローブ光の励起強度を 2.0MW/cm²まで変化させた結果、光電子強度の飽和が起きていないことがわかる。

次にプローブ光強度を変化させたときの *p*-type GaAs(100)における価電子帯光電子スペクトルを図 2-14 に示す。縦軸は価電子帯のピーク位置で規格化している。プローブ光強度を大きくすると、空間電荷効果の影響によって本来のスペクトルが得られなくなる。つまり、真空中に光電子が大量に放出されたことによって、正に帯電した試料と放出された電子の間にクーロン力が働き、光電子の運動に影響を与えてしまいスペクトルが幅広（ブロードニング）になってしまう。

励起光強度を強くすると光電子強度の飽和より先に空間電荷効果によるスペクトルのブロードニングが起きている。測定効率を重視し、スペクトルのブロードニングが起きない励起光強度である 0.23MW/cm²を用いて測定を行った。また、この励起光強度ではSPV効果によるスペクトルのエネルギーシフトは起きていない。表 2-3 に用いたレーザーの繰返し、光子エネルギーとパルス強度を示す。

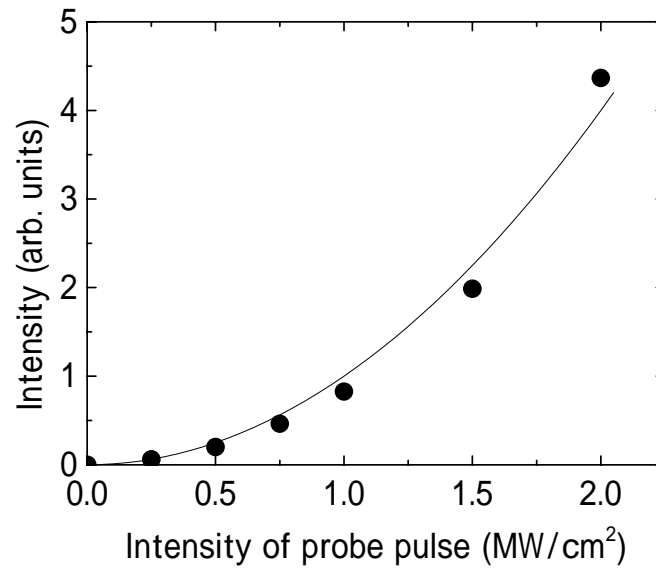


図 2-13：プローブ光強度と光電子強度の関係。点と直線はそれぞれ測定点と二乗曲線である。

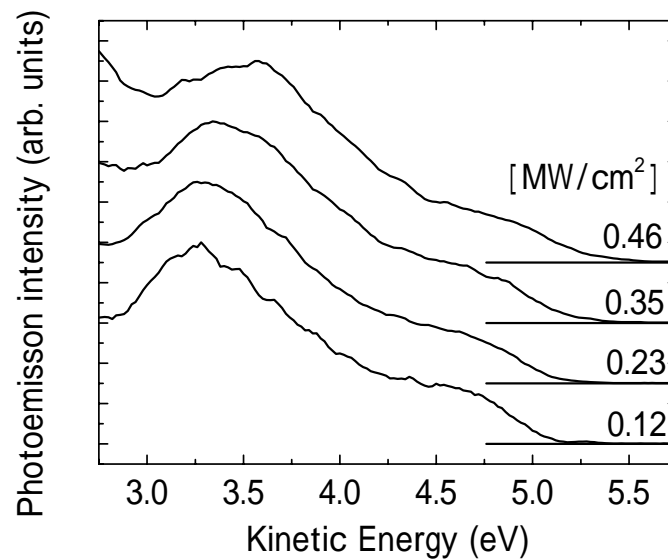


図 2-14：プローブ光強度を変化させた時のスペクトル形状の変化を示している。強度は価電子帯のピーク位置で規格化している。

表 2-3：測定に用いた光源の諸元。

繰返し		200kHz
ポンプ光	光子エネルギー	1.56eV
	強度	30MW/cm ² 以下
プローブ光	光子エネルギー	4.69eV×2
	強度	0.23MW/cm ²

2.3.3. 時間分解能・時間原点の評価

本実験システムの時間分解能は、基本波と三倍高調波による cross-correlation 法を用いて評価を行った。試料位置で三倍高調波に対して基本波で遅延時間を変化させ、基本波と三倍高調波の 2 光子光電流の相関波形を測定することで時間分解能を評価した。Mode-lock したレーザー出力は $E(t)E^*(t)$ に比例するため、

$$P(t) \propto \frac{\sin^2(N\omega_0 t/2)}{\sin^2(\omega_0 \cdot t/2)} \quad (2-1)$$

と表すことができる。¹⁰⁾ 式(2-1)の時間波形は近似的にガウシアン型で取り扱うことができるため、2 光子光電流の相関波形は基本波と三倍高調波のガウス型関数の畳み込み積分で表すことができる。基本波と三倍高調波のガウス関数をそれぞれ $g(t)$ 、 $h(t)$ とすると、

$$g(t) = \exp\left(-\frac{t^2}{\sigma_1^2}\right) \quad (2-2)$$

$$h(t) = \exp\left(-\frac{t^2}{\sigma_2^2}\right) \quad (2-3)$$

と表すことができる。2 つのパルスの遅延時間を τ とすると光電流の強度は畳み込み積分により、

$$(g * h)(t) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} g(t)h(t - \tau)d\tau \quad (2-4)$$

となる。これをフーリエ変換すると、

$$F\{(g * h)(k)\} = F\{g(t)h(t)\} = G(k)H(k) \quad (2-5)$$

$G(k)$ は、

$$\begin{aligned} G(k) &= \int_{-\infty}^{\infty} g(x)\exp(-ikx)dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{t^2}{\sigma_1^2}\right)\exp(-ikt)dt \\ &= \sqrt{\pi}\sigma_1 \exp\left(-\frac{k^2\sigma_1^2}{4}\right) \end{aligned} \quad (2-6)$$

となり、 $H(k)$ も同様に計算すると、

$$H(k) = \sqrt{\pi}\sigma_2 \exp\left(-\frac{k^2\sigma_2^2}{4}\right) \quad (2-7)$$

よって式(2-4)は、

$$(g * h)(t) = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \sigma_1 \sigma_2 \exp\left(-\frac{t^2}{\sigma}\right) \quad (2-8)$$

とガウス関数で表すことができる。ここで、 $\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$ である。このガウス関数の半値全幅 (FWHM) を時間分解能と定義する。この半値全幅とパルス幅 σ の関係は、

$$FWHM = \sigma \cdot 2\sqrt{\ln 2} \quad (2-9)$$

である。

プローブ光である三倍高調波に対して遅延時間をつけたポンプ光である基本波のディレイラインを動かしつつ光電流をモニターした結果、得られた相関波形は若干非対称を示すが、式(2-10)のガウス関数を用いてフィッティングを行った。

$$A \exp\left(-\frac{x^2}{w^2}\right) \quad (2-10)$$

図 2-15 の点線と実線はそれぞれ測定点と式(2-10)のガウス関数でフィッティングした結果を示している。その結果 w は 260fs であった。よって、時間分解能は式(2-9)によって 430fs と見積もることができた。リニアエンコーダの誤差はパルス幅に比べて非常に小さいため無視できる。このガウス関数のピーク位置を 30fs の精度で遅延時間 0 と決定した。

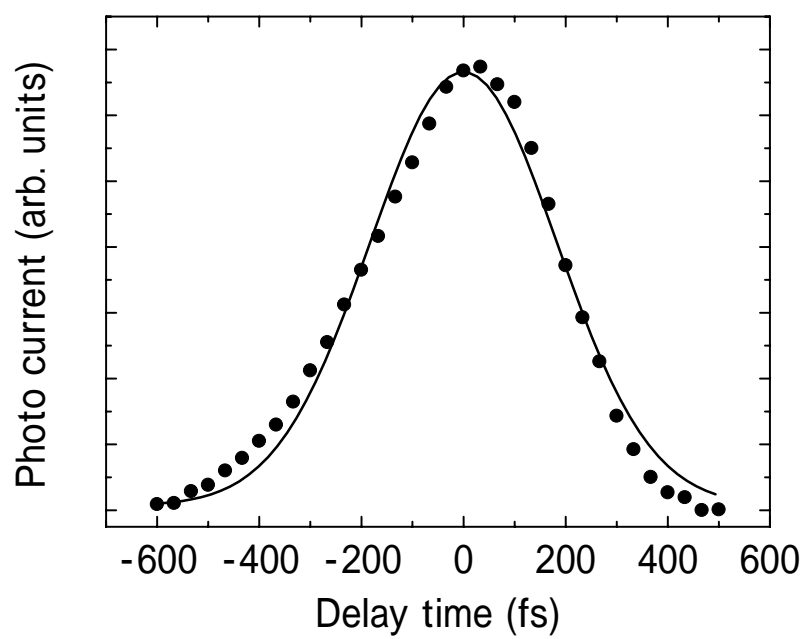


図 2-15：基本波と三倍高調波による相関波形。黒丸は測定点、実線はガウス関数においてフィッティングした結果である。

2.3.4. 表面ポテンシャルの評価

図 2-16 に He- 共鳴線 ($h\nu=40.81\text{eV}$) を用いたドーパント濃度 $4.5\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ の *n*-type GaAs(100) の価電子帯光電子スペクトルを示す。横軸は運動エネルギーである。価電子帯上端からの光電子の運動エネルギーが約 35eV である。図 2-2 からわかるように、この運動エネルギーにおける電子の平均自由行程は数 nm ため非常に表面敏感である。従って、このスペクトルから価電子帯の上端を決めてバンドベンディング量を求めた。

図 2-17 にドーパント濃度 $1.2\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ の *n*-type GaAs(100) における 80K と 300K での Ga-3d 光電子スペクトルを示す。横軸は束縛エネルギーである。300K に比べて 80K の Ga-3d のピーク位置が約 580meV 高束縛エネルギー側へシフトしていることがわかる。これは 300K に比べて 80K のバンドベンディング量が小さく、且つバンドギャップが大きくなったからである。

同様に本測定で用いた 4 種類の試料において 300K におけるバンドベンディング量を求めるために He-II 共鳴線を用いた光電子測定を行った。また 80K における *p*-type のバンドベンディング量を調べるためにドーパント濃度 $1.3\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ の試料における光電子測定を行った。

表 2-4 に得られたバンドベンディング量と SCR の大きさを示す。SCR の大きさは式(1-10) から求めた。測定結果よりドーパント濃度が異なっても温度が同じであれば、バンドベンディング量に有意な差は見られなかった。しかし、SCR の大きさはドーパント濃度に大きく依存する。

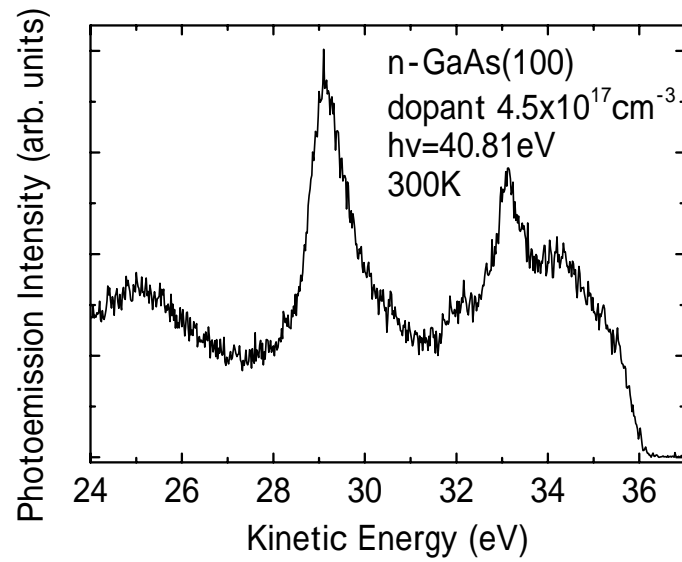


図 2-16 : *n*-type GaAs(100) (Si-doped、 $4.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)における価電子帯光電子スペクトル。

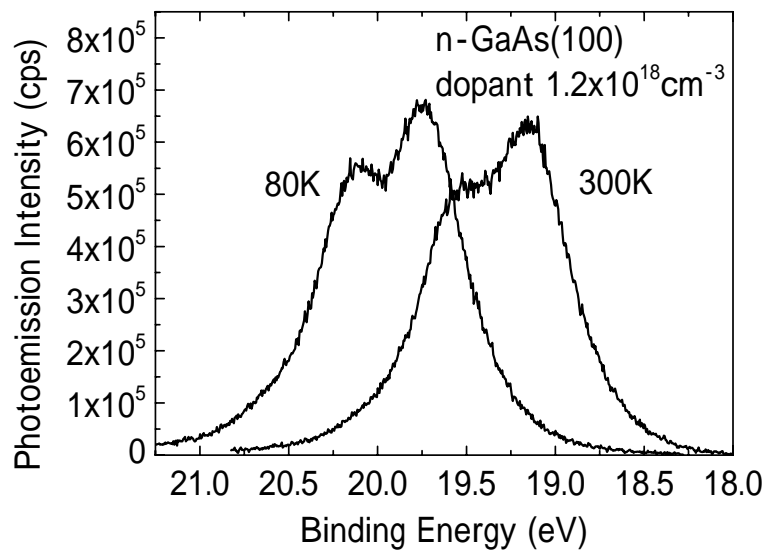


図 2-17 : *n*-type GaAs(100) (Si-doped、 $1.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)における 300Kと 80KでのHe-II共鳴線を用いたGa-3dの光電子スペクトル。横軸は束縛エネルギー、縦軸はCPSである。

表 2-4：各ドーパントタイプ、濃度や温度における初期のバンドベンディング量と SCR の大きさ。(a)：*n*-type GaAs(100)。(b)：*p*-type GaAs(100)。

(a)：*n*-type GaAs(100)

Sample	<i>n</i> -type $4.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	<i>n</i> -type $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	<i>n</i> -type $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Temperature	300 K	300 K	80 K
Band bending	850 meV	810 meV	370 meV
SCR	52 nm	31 nm	21 nm

(b)：*p*-type GaAs(100)

Sample	<i>p</i> -type $3.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	<i>p</i> -type $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	<i>p</i> -type $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Temperature	300 K	300 K	80 K
Band bending	420 meV	420 meV	175 meV
SCR	45 nm	6.8 nm	4.4 nm

参考文献

- 1) Y. Sakisaka: 放射光 **3** (No.3) (1990) 273.
- 2) I. M. Vitomirov, A. Raisanen, A. C. Finnefrock, R. E. Viturro, L. J. Brillson, P. D. Kirchner, G. D. Pettit, and J. M. Woodall: Phys. Rev. B **46** (1992) 13293. “Geometric ordering, surface chemistry, band bending, and work function at decapped GaAs(100) surfaces”
- 3) P. Siffalovic, M. Drescher, and U. Heinzmann: Europhys. Lett. **60** (2002) 924. “Femtosecond time-resolved core-level photoelectron spectroscopy tracking surface photovoltage transients on *p*-GaAs”
- 4) K. Takahashi, Y. Kondo, J. Azuma, and K. Kamada: J. Electron Spectros. Relat. Phenom. **144-147** (2005) 1093. “Beamline for high-resolution angle-resolved photoemission at Saga Light Source”
- 5) K. Takahashi, J. Azuma, S. Tokudomi, and K. Kamada: AIP Conf. Proc. (9th Int. Conf. SRI) **879** (2007) 1218. “Development of the Experimental System for Time- and Angle-resolved Photoemission Spectroscopy”
- 6) W. Chen, M. Dumas, D. Mao, and A. Kahn: J. Vac. Sci. Technol. B **10** (1992) 1886. “Work function, electron affinity, and band bending at decapped GaAs(100) surfaces”
- 7) D. K. Biegelsen, R. D. Bringans, J. E. Northrup, and L. -E. Swartz: Phys. Rev. B **41** (1990) 5701. “Surface reconstructions of GaAs(100) observed by scanning tunneling microscopy”
- 8) F. J. Palomares, M. A. Méndez, M. T. Cuberes, and F. Soria: J. Vac. Sci. Technol. A **9** (1991) 939. “Initial stages of heterojunction formation: Si on GaAs(100)”
- 9) 徳富信二：修士論文（佐賀大学、2004）
- 10) A. YARIV: *QUANTUM ELECTRONICS* 3rd ed.

3. 実験結果

3.1. *n*-type GaAs(100)

3.1.1. 時間分解価電子帯光電子スペクトル

図 3-1(a)、(b)に*n*-type GaAs(100)の時間分解価電子帯光電子スペクトルを示す。(a)、(b)はそれぞれドーパント濃度 $4.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、 $1.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の試料である。横軸は相対的な束縛エネルギーで価電子帯の上端を基準にしている。図中の実線はポンプ光非照射時の価電子帯スペクトル、破線はそれぞれポンプ光に対する遅延時間 1ps、5ps、50ps、550psの価電子帯スペクトルである。図中の矢印は価電子帯のピーク位置を示している。各遅延時間のスペクトルからSPV効果によるエネルギーシフトが観測され、形状変化していないことがわかる。遅延時間 1ps以内にSPV効果によって高束縛エネルギー側にシフトし、その後、遅延時間が増加するに伴って単調減少していることがわかる。遅延時間 550ps経過してもOFFの位置に戻っておらず、これより長寿命の減衰成分の存在が示唆される。ドーパント濃度の違いによってスペクトル形状に有意な差は見られなかった。

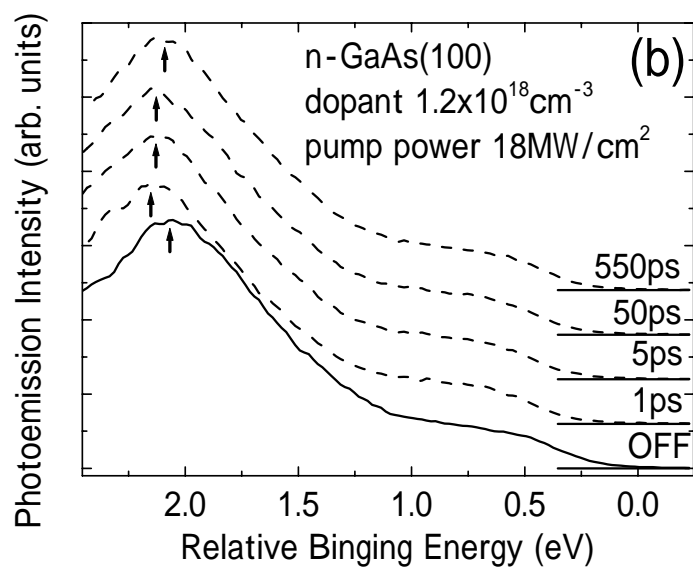
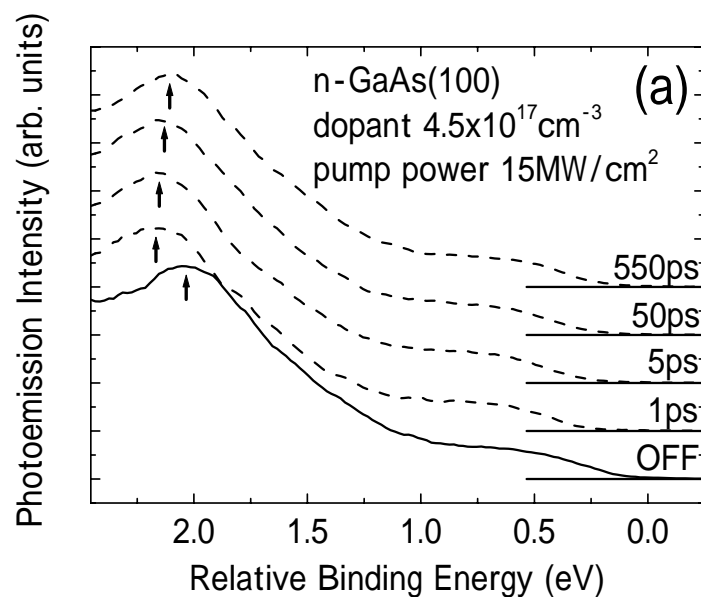


図 3-1 : *n*-type GaAs(100)表面における 300Kでの時間分解価電子帯光電子スペクトル。横軸は価電子帯の上端を基準とした相対的な束縛エネルギーである。実線はポンプ光非照射時 (OFF)、破線はポンプ光に対して遅延時間をつけたスペクトル。図の矢印は価電子帯のピーク位置を示している。(a) : Si-doped $4.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の試料。(b) : Si-doped $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の試料。

3.1.2. SPV の時間変化

図 3-2(a)、(b)にSPV効果によるシフト量の時間変化を示す。横軸はポンプ光に対するプローブ光の遅延時間、縦軸はSPV効果によるシフト量の変化を表しており、バンドの曲がりが増加する方向を正としている。(a)、(b)はそれぞれドーパント濃度 $4.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、 $1.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の試料である。このSPV効果によるシフト量 ΔE は時間分解光電子スペクトルで得たすべての点から式(3-1)を用いて最小になる値を数値計算して得た。

$$\sum \chi^2 = \sum_E [I(E - \Delta E) - I_0(E)]^2 \quad (3-1)$$

ここで $I(E)$ はポンプ光照射時の時間分解光電子スペクトルの強度、 $I_0(E)$ はポンプ光非照射時の光電子スペクトル強度である。 ΔE の値は χ^2 の総和が最小になるように決めた。エラーバーは統計誤差を表している。遅延時間 0.4ps より早い時間については三倍高調波の 2 光子による光電子と基本波と三倍高調波による光電子が観測されるため SPV 効果によるシフト量を正確に見積もることができなかった。

図 3-2 より SPV 効果によるシフト量の時間変化は、数ピコ秒で急速に減少した後、数百ピコ秒かけてゆっくり単調減少していることがわかる。また 1000ps 経過後も OFF の位置に戻っていない。SPV の立ち上がりは、測定できる時間分解能では観測することができなかった。

次に、式(3-2)を用いて SPV 効果の遅延時間依存性 $\psi(t)$ を 2 つの指数減衰曲線とオフセットによってフィッティングを行った。

$$\psi(t) = A_1 \exp(-t/\tau_{d1}) + A_2 \exp(-t/\tau_{d2}) + \psi_0 \quad (3-2)$$

ここで ψ_0 、 A_1 、 A_2 、 τ_1 と τ_2 はそれぞれオフセット、2 つの減衰成分の初期シフト量と寿命を表している。

図 3-2 の実線はフィッティング結果を示しており、SPV効果の時間変化をよく再現している。得られたパラメータを表 3-1 に示す。ドーパント濃度 $4.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の試料は、8ps の早い寿命と 210ps の遅い寿命があり、早い成分の初期シフトが遅い成分に比べて約 2 倍であった。オフセット量は 69meV あり、SPV の総シフト量の約 6 割を占めている。一方、ドーパント濃度 $1.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の試料は、4.5ps の早い寿命と 430ps の遅い寿命があり早い成分の初期シフトが遅い成分に比べて約 1/4 倍であった。オフセット量は 32meV あり、SPV の総シフト量の約 3 割を占めている。2 つの試料を比べると、早い寿命はほとんど同じであるが、遅い寿命はドーパント濃度 $1.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の試料がドーパント濃度 $4.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の試料と比べて約 2 倍である。また各シフト量成分に大きな違いも見られた。

図 3-3 に 300K におけるドーパント濃度 $1.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の試料の SPV 効果によるエネルギーシフトの時間変化におけるポンプ光の励起光強度依存性を示す。式(3-1)を用いて価電子帯光電子スペクトルから得た。測定したポンプ光の励起光強度は 3、11、18、30 MW/cm² である。ポンプ光の励起光強度 3 MW/cm² において SPV 効果によるスペクトルのエネルギーシフトは観測できなかった。それ以外の励起光強度では SPV 効果によるエネルギーシフトが観測された。励起光強度が大きくなると SPV 効果によるエネルギーシフト量が大きくなって

いる。励起強度の違いによって各成分の寿命や初期シフト量の違い調べるために式(3-2)を用いてSPV効果によるシフト量の時間変化についてフィッティングを行った。図 3-3 の実線はフィッティング結果を示しており、実験結果をよく再現していることがわかる。表 3-2 にフィッティングパラメータを示す。早い成分の寿命と初期シフト量は 3 つの励起光強度とも大きく変わらないことがわかった。遅い成分の初期シフト量とオフセットは励起光強度が大きくなるにつれて増えている。

図 3-4 に 80Kにおけるドーパント濃度 $1.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の試料のSPV効果による時間変化を示す。このスペクトルも式(3-1)を用いて価電子帯光電子スペクトルから得た。SPV効果によるエネルギーシフトは 300Kに比べて非常に小さい。80KにおいてもSPVの立ち上がりを観測することができなかった。図 3-4 の挿入図からわかるように数ピコ秒でSPVがほとんど減衰している。その後、数百ピコ秒かけてゆっくりとOFFの位置に戻っており 300Kで観測された 1000ps以上の長寿命成分は観測されなかった。このSPV効果によるシフト量の時間変化についても式(3-2)によってフィッティングを行った。その結果を図 3-4 に実線で示している。すべての時間領域においてSPV効果によるシフト量の時間変化を再現していることがわかる。得られたフィッティングパラメータは300Kと比較できるように表3-3に示す。その結果、早い成分の寿命と初期シフト量は 80Kと 300Kでほぼ同じであった。遅い成分の初期シフト量は 80Kにおいて 5meVと 300Kよりも非常に小さく、寿命が長いこともわかった。

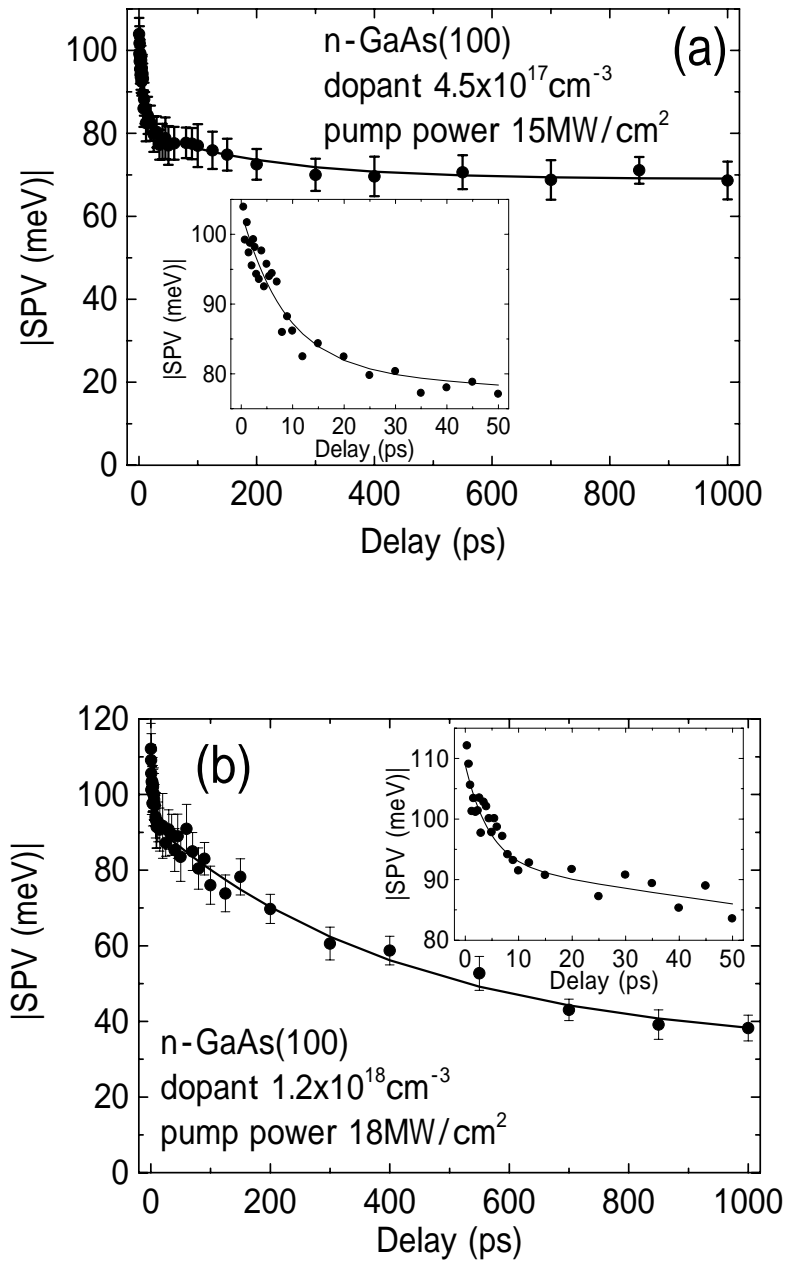


図 3-2 : n -type GaAs(100)における 300KでのSPV効果の時間変化を示している。横軸はポンプ光に対するプローブ光の遅延時間である。縦軸はポンプ光非照射時を 0 とし、バンドの曲がりが増加する方向を正としている。実線は式(3-2)の指数減衰関数によるフィッティング結果である。挿入図は遅延時間の早い領域を示しており、見易くするためにエラーバーは省略している。(a) : Si-doped $4.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の試料。(b) : Si-doped $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の試料。

表 3-1 : *n*-type GaAs(100)における 300K での SPV 効果による早い寿命と遅い寿命の成分を示している。数値は式(3-2)の指数減衰関数によるフィッティングパラメータである。

Dopant level		$4.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Photo-excited density		15 MW/cm^2	18 MW/cm^2
Fast decay component	Initial shift (A_1)	$23 \pm 2 \text{ meV}$	$16 \pm 2 \text{ meV}$
	Decay (τ_{d1})	$8 \pm 1 \text{ ps}$	$5 \pm 2 \text{ ps}$
Slow decay component	Initial shift (A_2)	$12 \pm 2 \text{ meV}$	$60 \pm 5 \text{ meV}$
	Decay (τ_{d2})	$210 \pm 90 \text{ ps}$	$430 \pm 90 \text{ ps}$
Offset (Ψ_0)		$69 \pm 2 \text{ meV}$	$32 \pm 5 \text{ meV}$

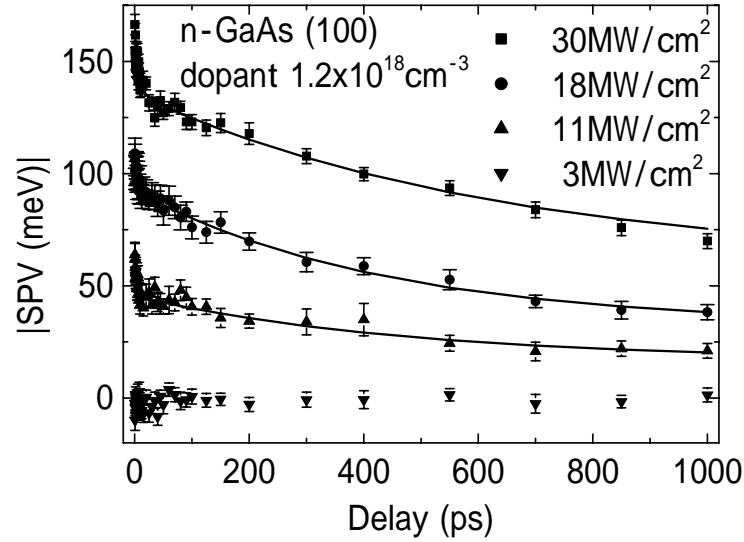


図 3-3：ドーパント濃度 $1.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の n -type GaAs(100)における 300Kでの各励起光強度の SPV効果の時間変化を示している。横軸はポンプ光に対するプローブ光の遅延時間である。縦軸はポンプ光非照射時を 0 とし、バンドの曲がりが増加する方向を正としている。実線は式(3-2)の指数減衰関数によるフィッティング結果である。

表 3-2：ドーパント濃度 $1.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の n -type GaAs(100)における 300Kでの各励起光強度の SPV効果の時間変化について、式(3-2)を用いてフィッティングした値を示している。

Photo-excited density		11 MW/cm ²	18 MW/cm ²	30 MW/cm ²
Fast decay component	Initial shift (A_1)	$18 \pm 4 \text{ meV}$	$16 \pm 2 \text{ meV}$	$21 \pm 4 \text{ meV}$
	Decay (τ_{d1})	$4 \pm 1 \text{ ps}$	$5 \pm 2 \text{ ps}$	$5 \pm 2 \text{ ps}$
Slow decay component	Initial shift (A_2)	$29 \pm 6 \text{ meV}$	$60 \pm 5 \text{ meV}$	$76 \pm 1 \text{ meV}$
	Decay (τ_{d2})	$480 \pm 225 \text{ ps}$	$430 \pm 90 \text{ ps}$	$630 \pm 50 \text{ ps}$
Offset (ψ_0)		$17 \pm 3 \text{ meV}$	$32 \pm 5 \text{ meV}$	$60 \pm 3 \text{ meV}$

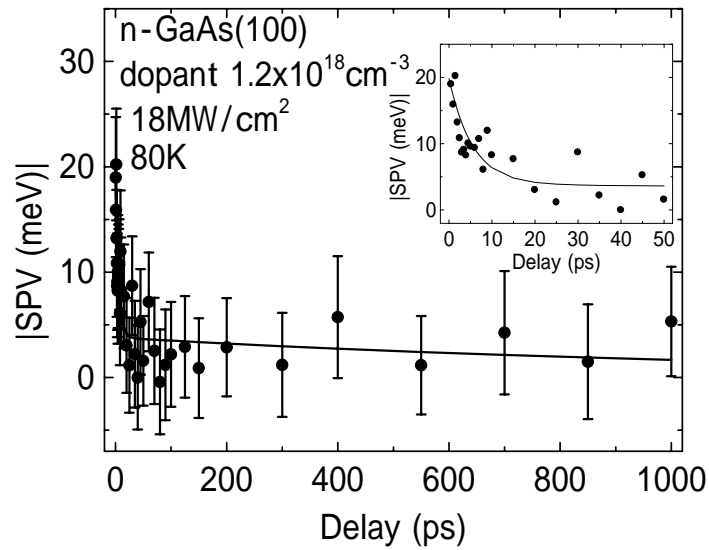


図 3-4：ドーパント濃度 $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の n -type GaAs(100) における 80K での SPV 効果の時間変化を示している。横軸はポンプ光に対するプローブ光の遅延時間である。縦軸はポンプ光非照射時を 0 とし、バンドの曲がりが増加する方向を正としている。実線は式(3-2)によって得られたフィッティング結果である。挿入図は遅延時間の早い領域を示しており、見易くするためにエラーバーは省略している。

表 3-3：300K と 80K における SPV 効果の時間変化において式(3-2)によって得られたフィッティングパラメータを示している。

Dopant level		$1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	
Photo-excited density		18 MW/cm^2	
Temperature		300 K	80 K
Fast decay component	Initial shift (A_1)	$16 \pm 2 \text{ meV}$	$16 \pm 2 \text{ meV}$
	Decay (τ_{d1})	$5 \pm 2 \text{ ps}$	$6 \pm 1 \text{ ps}$
Slow decay component	Initial shift (A_2)	$60 \pm 5 \text{ meV}$	$4 \pm 1 \text{ meV}$
	Decay (τ_{d2})	$430 \pm 89 \text{ ps}$	$1220 \pm 1270 \text{ ps}$
Offset (Ψ_0)		$32 \pm 5 \text{ meV}$	0 meV

3.1.3. 結果のまとめ

n-type GaAs(100)における実験結果のまとめを以下に示す。

- ・ ポンプ光 1 光子、プローブ 2 光子による時間分解測定により価電子帯光電子スペクトルを得ることができた。
- ・ 300K における SPV 効果によるエネルギーシフトの時間変化は、数ピコ秒で減衰する成分と数百ピコ秒かけて減少する成分と 1000ps 以上の長寿命成分がある。
- ・ ドーパント濃度の違いによって、数百ピコ秒の成分とオフセット量が異なるが早い成分はほとんど変わらない。
- ・ ポンプ光の励起強度を変化させると、励起強度を強くするにつれてSPV効果によるエネルギーシフト量も増える。励起強度 $3\text{MW}/\text{cm}^2$ 以下ではSPV効果によるエネルギーシフトは観測できなかった。
- ・ 80K における SPV 効果によるエネルギーシフト量は 300K に比べて小さい。早い減衰成分は 300K とほとんど変わらないが、遅い寿命は約 1200ps 程度と 300K に比べて長く、それより長寿命成分はない。
- ・ 測定した全ての条件において、数ピコ秒の早い減衰成分の寿命が数ピコ秒であった。
- ・ SPV の立ち上がりを観測することができなかった。

3.2. p-type GaAs(100)

3.2.1. 時間分解価電子帯光電子スペクトル

図 3-5(a)、(b)にp-type GaAs(100)時間分解価電子帯光電子スペクトルを示す。(a)、(b)はそれぞれドーパント濃度 $3.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、 $1.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の試料である。横軸は相対的な束縛エネルギーで価電子帯の上端を基準にしている。図中の実線はポンプ光非照射時の価電子帯スペクトル、破線はポンプ光に対して遅延時間をつけた価電子帯スペクトルである。各遅延時間のスペクトルはポンプ光非照射に対してSPV効果によりスペクトルのエネルギーシフトが観測され、形状変化していないこともわかる。図 3-5(a)では遅延時間 125ps以内、図 3-5(b)では遅延時間 5ps以内までは遅延時間の増加と共に低束縛エネルギー側へスペクトルがシフトしていることがわかる。この低束縛エネルギー側へのシフトはSPVの立ち上がりに対応しており、光励起した電子・正孔対が表面電場によって空間分離していることを示している。図 3-5(a)では遅延時間 125ps以降、図 3-5(b)では遅延時間 5ps以降は遅延時間の増加と共にエネルギーシフトは高束縛エネルギー側へ単調減少しており、SPVの減衰を示している。

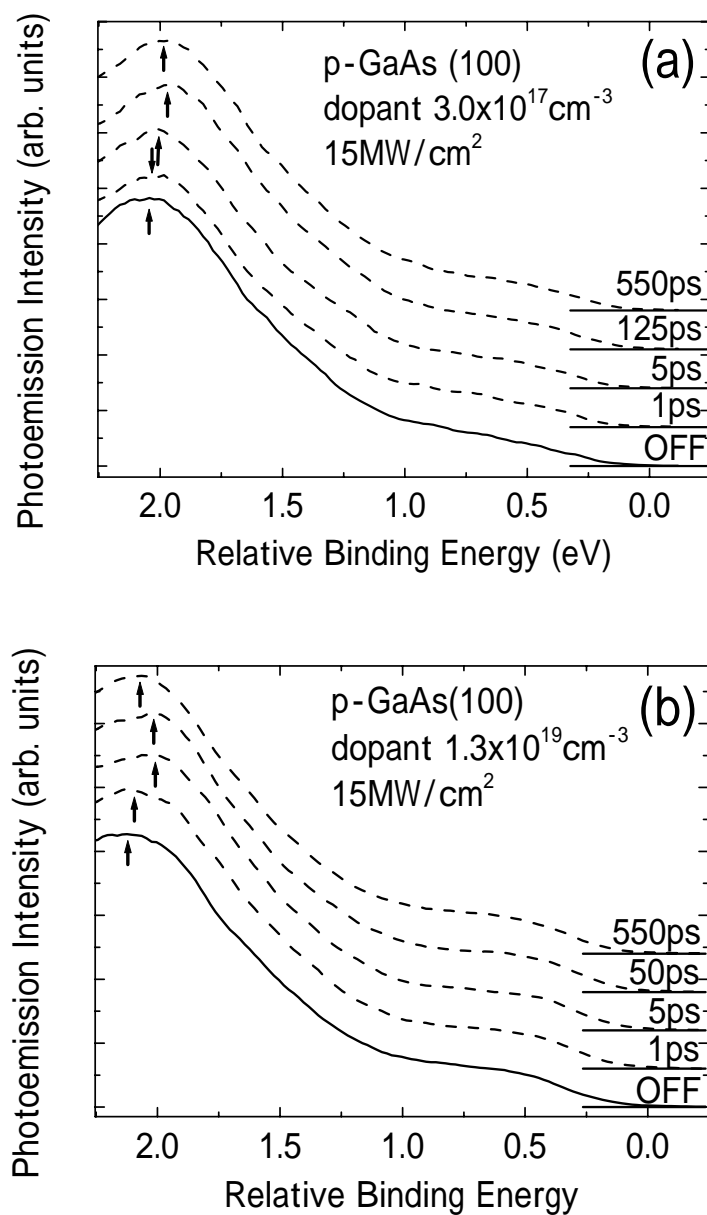


図 3-5 : *p*-type GaAs(100)における 300Kでの時間分解価電子帯光電子スペクトル。横軸は価電子帯の上端を基準とした相対的な束縛エネルギーである。実線はポンプ光非照射時 (OFF)、破線はポンプ光に対して遅延時間をつけたスペクトル。図の矢印は価電子帯のピーク位置を示している。(a) : Zn-doped $3.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の試料。(b) : Zn-doped $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の試料。

3.2.2. SPV の時間変化

図 3-6(a)、(b)にSPV効果によるシフト量の時間変化を示す。横軸はポンプ光に対するプローブ光の遅延時間、縦軸はSPV効果によるシフト量の時間変化を表しており、バンドの曲がりが増加する方向を正としている。(a)、(b)はそれぞれドーパント濃度 $3.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、 $1.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の試料である。*n*-typeの時と同様に式(3-1)を用いて価電子帯光電子スペクトルからSPV効果によるシフト量を得た。

p-type GaAs(100)における SPV 効果の時間変化は、ドーパント濃度によって大きくことなっている。図 3-6 の挿入図は遅延時間の早い領域を拡大しており、立ち上がりの時間変化を示している。SPV 効果の立ち上がりには肩構造が見えており、時間経過と共に SPV 効果によるエネルギーシフトの勾配が変化している。

SPV 効果によるエネルギーシフトの詳細な解析を行うため、式(3-3)に示すように 2 つの指数曲線と 1 つの指数減衰曲線を用いてフィッティングを行った。

$$\begin{aligned} \psi(t) = & A_1 [1 - \exp(-t/\tau_{r1})] \exp(-t/\tau_d) \\ & + A_2 [1 - \exp(-t/\tau_{r2})] \exp(-t/\tau_d) \end{aligned} \quad (3-3)$$

ここで $\psi(t)$ 、 τ_{r1} と τ_{r2} 、 τ_d はそれぞれ遅延時間 t における SPV 効果によるシフト量、2 つの立ち上がり成分の寿命、減衰の寿命を表している。 A_1 と A_2 は SPV 効果による 2 つの立ち上がり関数の量を表している。

図 3-6 の実線はフィッティング結果を示しており実験結果を非常によく再現していることがわかる。用いたパラメータは表 3-4 に示す。ドーパント濃度 $3.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の試料は 2ps 程度で立ち上がった後 50ps 程度かけてゆっくり立ち上がり、その後は 1000ps 以上かけてゆっくり減衰している。一方 $1.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の試料は 0.4ps で急速に立ち上がった後 4ps 程度で立ち上がり、その後は 220ps 程度で減衰しており 1000ps 経過後はポンプ光非照射時の位置に戻っている。

図 3-7 にドーパント濃度 $1.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の *p*-type GaAs(100) 表面における 80K での時間分解価電子帯光電子スペクトルから得られた SPV の時間変化を示している。図からわかるように、SPV 効果によるエネルギーシフトを観測することができた。SPV の時間変化は遅延時間 10ps 程度で立ち上がった後に数百ピコ秒かけてゆっくり減衰している。遅延時間 1000ps 経過後は、ほぼポンプ光 OFF の位置に戻っている。SPV 効果によるシフト量は 300K の場合に比べて小さい。この SPV の時間変化を式(3-3)によってフィッティングを行った。図 3-7 の実線はフィッティング結果を示しており、エラーバーの範囲内で実験結果を再現している。得られた数値は表 3-5 に示している。立ち上がりは 2 成分でなく 1 成分でフィッティングできたが、時間分解能より早い立ち上がりをフィッティングによって再現できなかった可能性がある。SPV の減衰は 780ps と 300K に比べて非常に長い寿命であることがわかった。

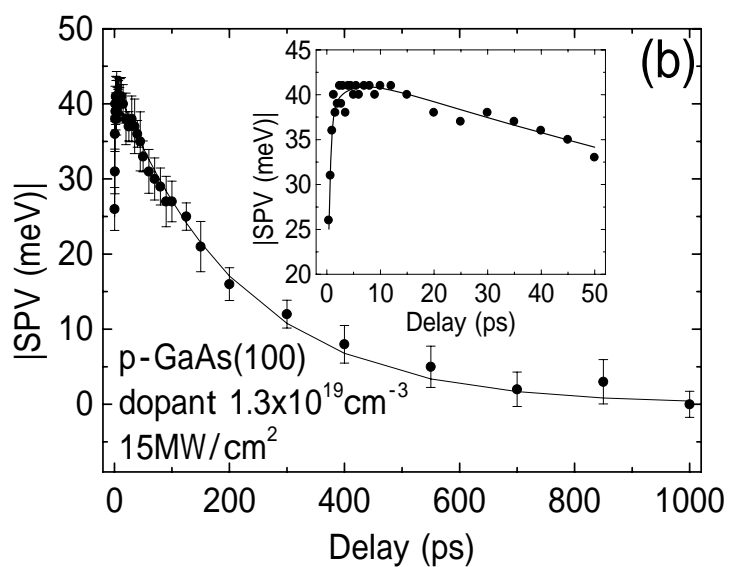
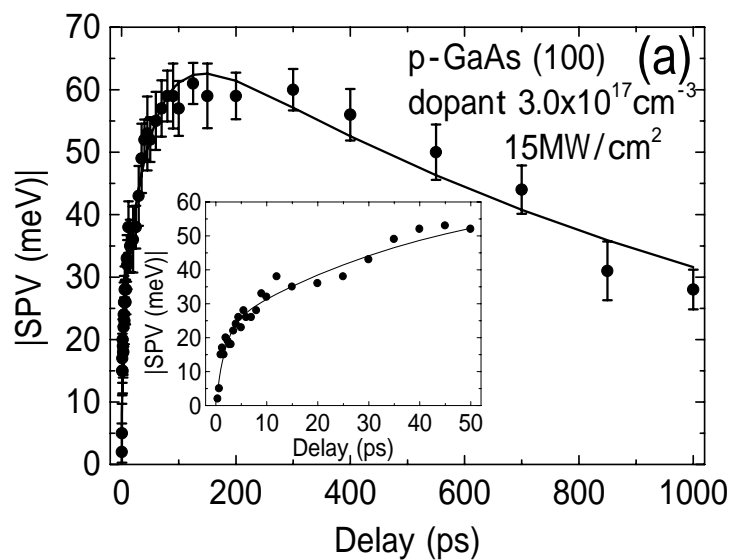


図 3-6 : *p*-type GaAs(100)における 300KでのSPV効果の時間変化を示している。横軸はポンプ光に対するプローブ光の遅延時間である。縦軸はポンプ光非照射時を 0 とし、バンドの曲がりが増加する方向を正としている。実線は式(3-3)の指数関数によるフィッティング結果である。挿入図は遅延時間の早い領域を示しており、見易くするためにエラーバーは省略している。(a) : Zn-doped $3.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の試料。(b) : Zn-doped $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の試料。

表 3-4 : *p*-type GaAs(100)における 300K での SPV 効果による立ち上がりと減衰の成分を示している。数値は式(3-3)の指数関数によるフィッティングパラメータである。

Dopant level	$3.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Photo-excited density	15 MW/cm^2	15 MW/cm^2
Fast rise (τ_{r1})	$1.8 \pm 0.3 \text{ ps}$	$0.4 \pm 0 \text{ ps}$
Slow rise (τ_{r2})	$51 \pm 7 \text{ ps}$	$4 \pm 2 \text{ ps}$
Decay (τ_d)	$1180 \pm 120 \text{ ps}$	$220 \pm 8 \text{ ps}$

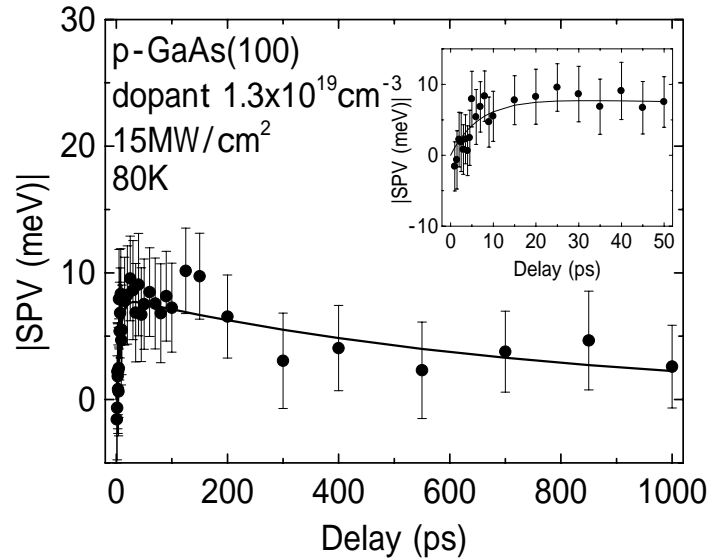


図 3-7：ドーパント濃度 $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の p -type GaAs(100) 表面における 80 K での SPV 効果の時間変化を示している。横軸はポンプ光に対するプローブ光の遅延時間である。縦軸はポンプ光非照射時を 0 とし、バンドの曲がりが増加する方向を正としている。実線は式(3-3)によって得られたフィッティング結果である。挿入図は遅延時間の早い領域の拡大図である。

表 3-5：300 K と 80 K における SPV 効果の時間変化において、式(3-3)によって得られたフィッティングパラメータを示している。

Dopant level	$1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Temperature	300 K	80 K
Photo-excited density	15 MW/cm^2	15 MW/cm^2
Fast rise (τ_{r1})	$0.4 \pm 0 \text{ ps}$	---
Slow rise (τ_{r2})	$4 \pm 2 \text{ ps}$	$7 \pm 2 \text{ ps}$
Decay (τ_d)	$220 \pm 8 \text{ ps}$	$780 \pm 50 \text{ ps}$

3.2.3. 結果のまとめ

p-type GaAs(100)における実験結果のまとめを以下に示す。

- ・ ポンプ光 1 光子、プローブ 2 光子による時間分解測定により価電子帯光電子スペクトルを得ることができた。
- ・ 300K における SPV 効果によるエネルギーシフトの時間変化から立ち上がりを観測できた。
- ・ ドーパント濃度によって SPV の時間変化が大きく異なる。
- ・ ドーパント濃度 $3.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の試料では、1.8ps と 51ps 程度の立ち上がりがあり、その後 1180ps 程度かけてゆっくり減衰している。
- ・ ドーパント濃度 $1.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の試料では、0.4ps と 4ps 程度で立ち上がり、その後 220ps 程度で減衰している。
- ・ 80K における SPV 効果によるエネルギーシフトの時間変化からも立ち上がりと減衰を観測できた。
- ・ 80K における SPV 効果によるエネルギーシフト量は 300K と比べて小さい。
- ・ 80K における SPV の立ち上がり時間と減衰の寿命は 300K と比べて長い。

4. 考察

この章では第3章で得られた n -type、及び p -type GaAs(100)における SPV の時間変化から SPV の発生・減衰過程について考察する。

4.1. SPVの発生過程

4.1.1. n -type GaAs(100)について

SPV は光励起によって生成された電子 正孔対が表面電場によって空間分離し、ポテンシャルが発生することで起きる。図 4-1 に n -type 半導体において光励起された電子 正孔対の空間分離から SPV 発生までの模式図を示す。

図 3-2 に示すように n -type GaAs(100)における SPV の時間変化からは電子 正孔対の空間分離に起因する SPV の立ち上がりを観測することができなかった。

ここで電子 正孔の空間分離に要する時間 τ として、キャリアのドリフト速度 v と SCR の大きさ d を用いた簡単な一次元モデルによって SPV の立ち上がり時間の考察を行う。電子のドリフト速度 v_e は、電子の移動度 μ_e と表面電場 E_s によって、

$$v_e = \mu_e \times E_s \quad (4-1)$$

と表すことができる。表面電場は、表 2-4(a)に示すバンドベンディング量と SCR の大きさから以下の式によって得ることができる。

$$E_s = \frac{|Band\ bending|}{d} \quad (4-2)$$

表 4-1 に得られた表面電場の値を示しており、表面電場は約 $10^7 V/m$ である。低電場 ($\sim 10^3 V/m$) ではドーパ量が多いとドリフト速度や移動度は不純物散乱によって減少する。¹⁾ また、電場とドリフト速度は比例関係にある。しかし、高電場 ($10^4 V/m \sim$) においては、電場とドリフト速度は比例せずに飽和する。従って高電場における GaAs のドリフト速度は文献値を用いた。¹⁾ 各ドーパント濃度、温度におけるドリフト速度を表 4-1 に示す。

空間分離に要する時間 τ は、電子のドリフト速度と SCR の大きさ d によって

$$\tau = \frac{d}{v_e} \quad (4-3)$$

と表すことができる。表 4-2 に各ドーパント濃度、温度における空間分離に要する時間を示す。SCR の大きさは表 2-4 で得られた値を用いた。この計算から得られた空間分離に要する時間はサブピコ秒であり、本測定的时间分解能と同程度である。また、表面より内側で励起された電子は移動距離が短いため、計算より早い時間で空間分離する。従って、 n -type GaAs(100)において電子 正孔の空間分離はサブピコ秒以内に起きていると考えられる。

Dekorsyらによって n -type GaAs(100)における reflective electro-optic sampling の解析から光励起した電子 正孔対の空間分離に要する時間が研究されており、100fs の時間で表面電場

により電子-正孔対は空間分離すると報告されている。²⁾

上述の計算とこの報告ならびに時間分解能 (430fs) において *n*-type GaAs(100) で SPV の立ち上がりが観測できなかったことは合致する。

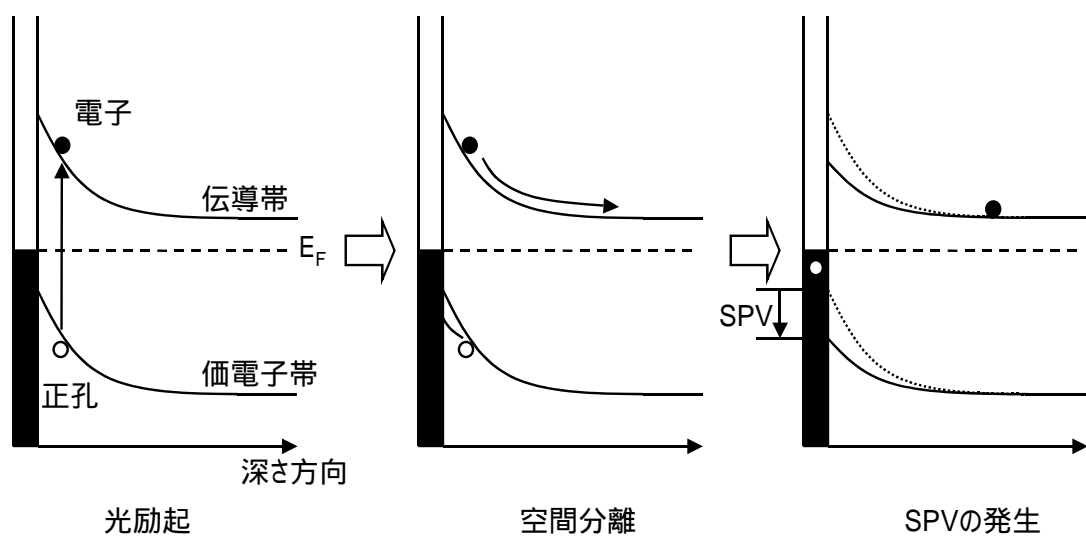


図 4-1 : n -type 半導体における SPV 発生の様式図。

表 4-1 : 各ドーパント濃度、温度における表面電場とドリフト速度。

ドーパント濃度 (cm^{-3})	4.5×10^{17}	1.2×10^{18}	1.2×10^{18}
温度 (K)	300	300	80
E_s (V/m)	1.6×10^7	2.6×10^7	1.8×10^7
v_e (m/s)	0.7×10^5	0.8×10^5	0.7×10^5

表 4-2 : 各ドーパント濃度、温度における空間分離に要する時間。

ドーパント濃度 (cm^{-3})	4.5×10^{17}	1.2×10^{18}	1.2×10^{18}
温度 (K)	300	300	80
d (nm)	52	31	21
v_e (m/s)	0.7×10^5	0.8×10^5	0.7×10^5
τ (ps)	0.7	0.5	0.3

4.1.2. *p*-type GaAs(100)について

p-type GaAs(100)における SPV の立ち上がりは、図 3-6 に示すように観測することができた。この SPV の立ち上がりは励起された電子・正孔が空間分離することに対応している。図 4-2 に *p*-type 半導体における光励起された後の電子・正孔の空間分離から SPV 発生までの模式図を示す。SPV の立ち上がりの時間は、表 3-4、3-5 に示すようにサブピコ秒から数十ピコ秒程度である。*n*-type GaAs(100)では観測できなかった立ち上がりが *p*-type GaAs(100)で観測できたのは、*p*-type は多数キャリアが正孔なので移動度が電子に比べて遅いことが起因していると考えられる。*p*-type GaAs(100)においても *n*-type GaAs(100)と同様に、キャリアのドリフト速度と SCR の大きさをを用いた簡単な一次元モデルによって SPV の立ち上がり時間の考察を行った。

正孔のドリフト速度 v_h は、正孔の移動度 μ_h と表面電場 E_s によって、

$$v_h = \mu_h \times E_s \quad (4-4)$$

と表すことができる。ここで正孔の移動度は、有効質量の重い正孔と軽い正孔の合成である。表面電場は、式(4-2)を用いて表 2-4(b)に示すバンドベンディング量とSCRの大きさから求めた。表面電場は、*n*-type GaAs(100)の時と同様に約 10^7 V/m と高電場なために、この電場領域ではドリフト速度が飽和している。高電場における正孔のドリフト速度の文献値がわからないため、低電場における電子と正孔の移動度の比を比較し、高電場における正孔のドリフト速度を概算した。低電場における電子と正孔の移動度の比は、 $\mu_h/\mu_e \approx 1/15$ と仮定できる。³⁾ この比を用いて概算した正孔のドリフト速度は、飽和している領域であるため表面電場に依存せずほぼ一定である。また、空間分離に要する時間 τ は、

$$\tau = \frac{d}{v_h} \quad (4-5)$$

と表すことができる。表 4-3 に各ドーパント濃度、温度における表面電場、ドリフト速度、空間分離に要する時間を示す。

ドリフト速度がほとんど変わらないため、空間分離に要する時間は SCR の大きさに強く依存している。SCR の大きさは、 $\sqrt{\psi_s/N_A}$ に比例するためドーパント濃度が高いほど SCR の大きさが小さく、空間分離の時間が早い。計算結果と実験結果から得られた立ち上がり時間は異なるが、計算では軽い正孔と重い正孔のドリフト速度について別々に考慮していないためと考えられる。しかし、ドーパント濃度が低い試料がドーパント濃度の高い試料より立ち上がりが遅いという定性的なことは本計算から導くことができる。従って、実験で観測された SPV の立ち上がりのドーパント濃度依存性が理解できる。

Siffalovicらによる *p*-GaAs(100) (Zn-doped $3.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)における 20Kでの時間分解光電子分光測定の結果では、SPVの時間発展は 500fsで立ち上がり、その後 15psで減少している。

⁴⁾ 彼らの実験精度は不足しているが、数値は本実験結果と異なっている。しかし、本実験条件 (300Kと 80K) と彼らの条件が異なるので、厳密に比較することができない。

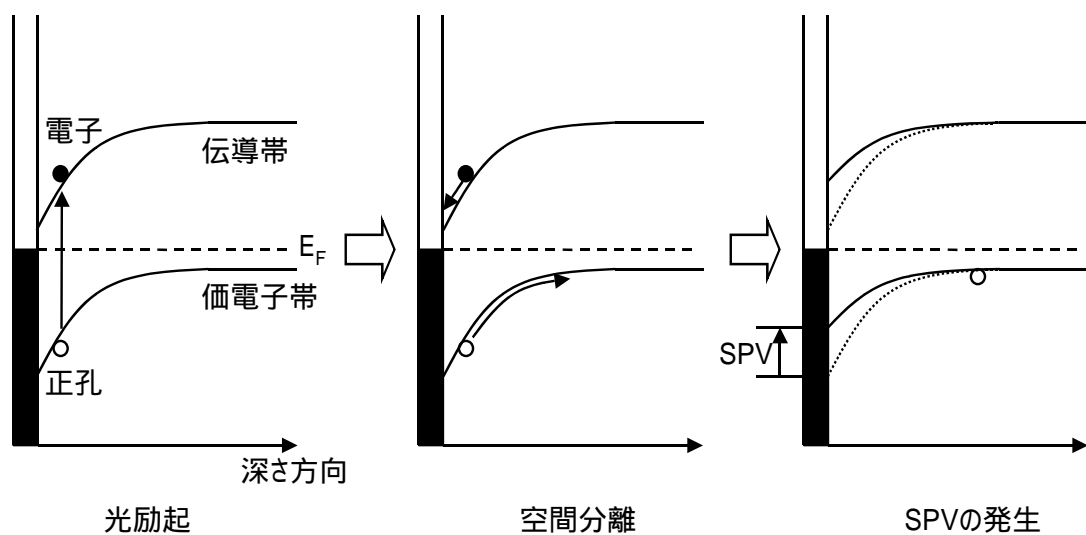


図 4-2 : *p*-type 半導体における SPV 発生の模式図。

表 4-3 : 各ドーパント濃度、温度におけるドリフト速度と空間分離に要する時間。

ドーパント濃度 (cm^{-3})	3.0×10^{17}	1.3×10^{19}	1.3×10^{19}
温度 (K)	300	300	80
d (nm)	45	6.8	4.4
E_s (V/m)	9.4×10^6	6.2×10^7	4.0×10^7
v_h (m/s)	0.5×10^4	0.4×10^4	0.4×10^4
τ (ps)	9	2	1

4.2. 非熱平衡状態におけるSPVの減衰

4.2.1. *n*-type GaAs(100)について

光励起した電子は余剰エネルギーを持っており、これをホットエレクトロンと呼ぶ。ホットエレクトロンは、フォノン放出によって伝導帯の底に緩和する。SchmittenmaerらはGaAsのバルクや超格子において光子エネルギー3.2eVで励起したホットエレクトロンの緩和について研究を行っている。⁵⁾ その中で、ホットエレクトロンの緩和時間は余剰エネルギーが小さいほど長いと報告されている。Shankらは750nmで光学的に励起して時間分解吸収スペクトルを測定しており、ホットキャリアの分布が格子温度まで緩和するのに約4psかかると報告している。⁶⁾ これらの緩和時間は表3-1で示したようにSPVの早い減衰成分の寿命と似ている。従って、早い減衰成分はホットエレクトロンが寄与していると考えられる。

ここでは数ピコ秒の寿命で減衰するSPVについてホットエレクトロンが寄与しているモデルを立てて考察を行う。図4-3(a)に示すように、表面に近い領域で励起された電子は、ポテンシャル障壁より高いエネルギーを持っている。よって余剰エネルギーだけでポテンシャル障壁を越えて表面の正孔と再結合する可能性がある。次に、表面ではなくSCRの深い所で励起された電子は、余剰エネルギーだけではポテンシャル障壁が高いためポテンシャル障壁を越えることはできない。しかし、SPV効果によってバンドの曲がりが増加した後ならば、図4-3(b)に示すようにSPV効果によってポテンシャル障壁が減少した分だけ電子はエネルギーをもらっている。よって、余剰エネルギーはポテンシャル障壁より大きい場合ポテンシャル障壁を越えて表面の正孔と再結合することができる。余剰エネルギーとポテンシャル障壁の大きさからモデルについて考察を行う。

光励起した電子と正孔はそれぞれ余剰エネルギー ΔE_e 、 ΔE_h を持ち、

$$\Delta E_e = (h\nu_0 - E_g) \times (1 + m_e / m_h)^{-1} \quad (4-6)$$

$$\Delta E_h = (h\nu_0 - E_g) \times (1 + m_h / m_e)^{-1} \quad (4-7)$$

と表すことができる。余剰エネルギーを持った正孔をホットホールと呼ぶ。ここで $h\nu_0$ 、 E_g 、 m_e と m_h はそれぞれ励起した光子エネルギー、バンドギャップエネルギー、電子と重い正孔の有効質量である。GaAsにおいて、 $m_e = 0.063m_0$ 、 $m_h = 0.5m_0$ 、バンドギャップエネルギーは300Kと100Kでそれぞれ1.42eV、1.51eVである。⁷⁾ 式(4-6)、(4-7)から得られた各温度における余剰エネルギーを表4-4に示す。余剰エネルギーは有効質量の逆比に比例するため、ホットエレクトロンの余剰エネルギーは300Kと100Kでそれぞれ124meV、44meVである。

バンドベンディング量は、三倍高調波の2光子励起による価電子帯光電子スペクトルから求めた。バンドベンディングによるポテンシャル障壁はSPV効果によって変化するため、時刻 t におけるポテンシャル障壁 $\psi(t)$ は

$$\psi(t) = \psi_s - \Delta\psi(t) \quad (4-8)$$

と表すことができる。ここで、 ψ_s は光励起していない時のバンドベンディングのポテンシャル障壁、 $\Delta\psi(t)$ は SPV 効果によるポテンシャルの変化量を表している。表 4-5 に初期のバンドベンディング量と光励起直後の SPV 効果によるポテンシャルの変化量とポテンシャルバリアを示している。

4.1.1.より *n*-type GaAs(100)におけるSPVの立ち上がり時間は 430fsより早い可能性が高いことを示した。また、余剰エネルギーが格子温度まで緩和する時間が 4ps程度という報告からSPV効果によってバンドの曲がりが増加した直後、図 4-3(b)に示すように電子は余剰エネルギーを持っている。表 4-4、4-5 から 300Kにおいて光励起直後は、ポテンシャル障壁よりドーパント濃度 $4.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ と $1.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の試料の余剰エネルギーが大きくなっている。つまりSCR内で励起された電子がポテンシャル障壁を越える可能性がある。一方、80Kにおけるポテンシャル障壁は余剰エネルギーより大きいことがわかった。しかし、SPV効果によってポテンシャル障壁が減少したことにより、ポテンシャル障壁を越える可能性があるホットエレクトロンが存在する。

次に早い減衰成分の寿命とシフト量がほとんど変わらないという実験結果について考察を行う。図 4-4 に励起光強度を変化させた時の時刻 0 における総シフト量 ($\psi(0)$) と早い減衰成分のシフト量 (A_1) を示している。SPV 効果による総シフト量は励起光強度と共に増加しているが、早い減衰成分のシフト量はほぼ一定である。図 4-5 から早い減衰成分の寿命も有意な差は見られない。従って余剰エネルギーによってポテンシャル障壁を越える電子が飽和しており、早い減衰の寿命はホットエレクトロンが格子温度まで緩和して余剰エネルギーを越えることができなくなる時間が支配的であると考えられる。

以上のことから光励起直後、ホットエレクトロンは自身を持つ余剰エネルギーとSPV効果によってポテンシャル障壁が低くなったことにより、ポテンシャル障壁を越えて表面の正孔と再結合する。その再結合は励起光強度 10MW/cm^2 では飽和しており寿命はホットエレクトロンが格子温度まで緩和する時間が支配的である。

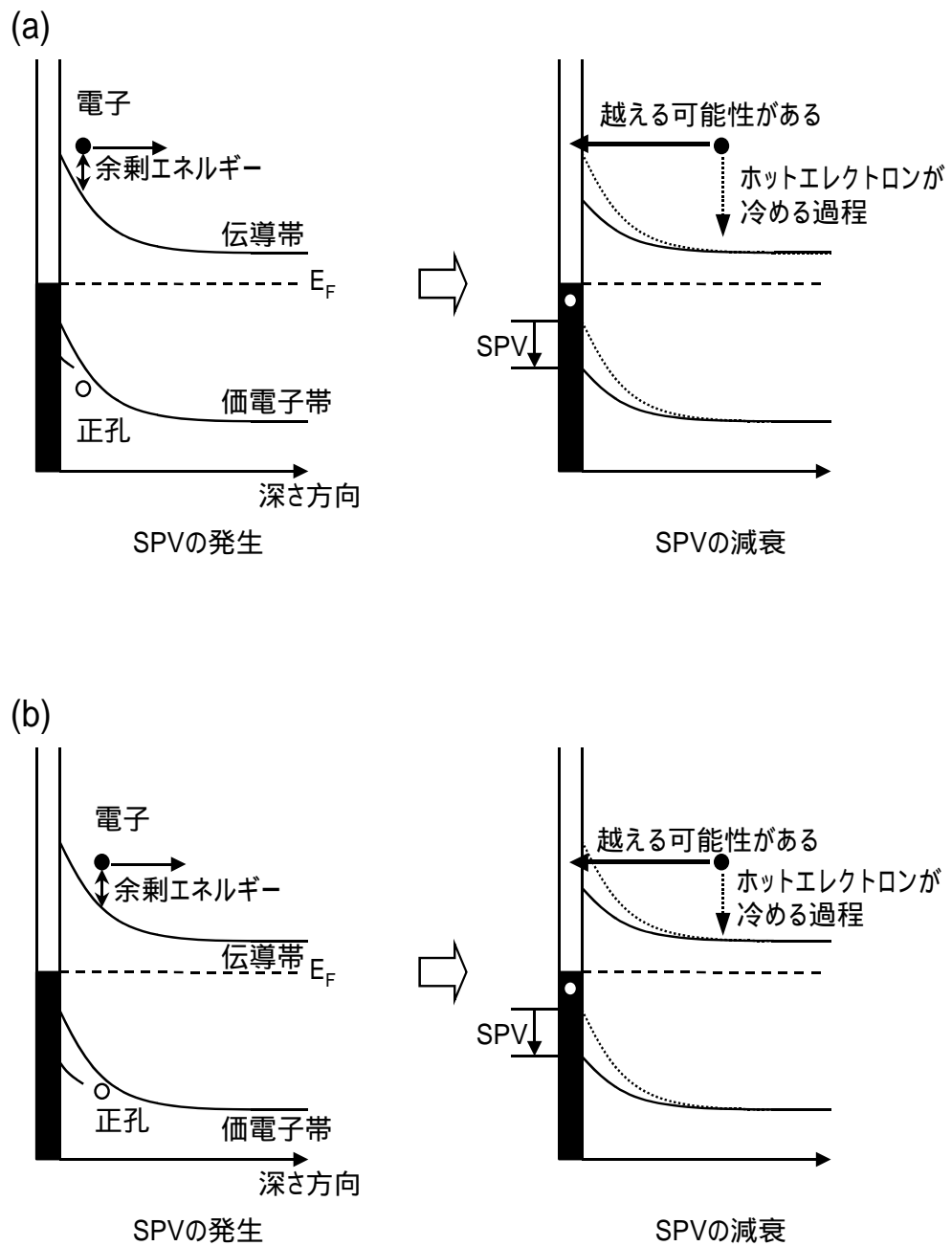


図 4-3：ホットエレクトロンが寄与した SPV の減衰モデル。(a)：表面付近では余剰エネルギーによってポテンシャル障壁を越えることが可能である。(b)：余剰エネルギーだけではポテンシャル障壁を越えることはできないが、SPV によってバンドの曲がり角が減少したことでポテンシャル障壁を越えることが可能となる。

表 4-4：ポンプ光の光子エネルギー（ $h\nu=1.56\text{eV}$ ）における余剰エネルギー。

温度	300 K	80 K
ホットエレクトロン	124 meV	44 meV
ホットホール	16 meV	6 meV

表 4-5： n -type GaAs(100)における SPV 効果によるポテンシャルの変化。

ドーパント濃度	$4.5\times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$	$1.2\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$	$1.2\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$
光励起密度	15 MW/cm^2	18 MW/cm^2	15 MW/cm^2
温度	300 K	300 K	80 K
バンドベンディング量 (ψ_s)	185 meV	200 meV	80 meV
SPV $\Delta\psi(0)$	105 meV	110 meV	20 meV
ポテンシャル障壁 $\psi(0)$	80 meV	90 meV	60 meV

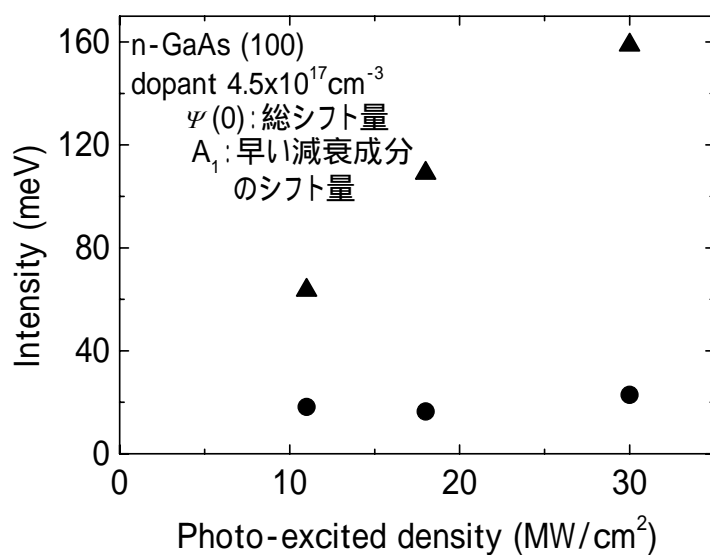


図 4-4：各励起光強度による SPV 効果による総シフト量と早い減衰成分のシフト量。

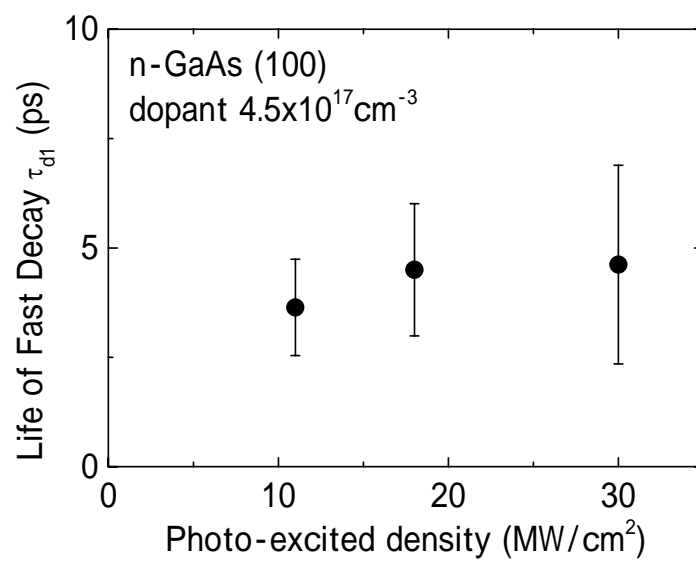


図 4-5: ドーパント濃度 $4.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の *n*-type GaAs(100)における各励起光強度での早い成分の寿命。

4.2.2. *p*-type GaAs(100)について

p-type GaAs(100)では、図 3-6(b)の SPV の時間変化に示すように光励起後、数ピコ秒で SPV が立ち上がりその後減衰しているが、*n*-type GaAs(100)の時に見られた早い減衰は観測されなかった。図 4-6 に SPV 発生後の電子 正孔を示す。表面電場によって電子は表面、正孔はバルクへ空間分離しており、表面で電子 正孔が再結合するには、正孔がバンドベンディングのポテンシャル障壁を越えて表面へ行く必要がある。

n-type の時と同様に、*p*-type についても励起直後、キャリアは余剰エネルギーを持っている。しかし、表 4-4 に示すように正孔の余剰エネルギーは電子に比べて非常に小さく余剰エネルギーによってポテンシャル障壁を越えることはできない。

また、Zhouらの研究によって正孔の余剰エネルギーは、光学フォノンの変形ポテンシャル相互作用による強いカップリングによってサブピコ秒で格子温度まで冷めると報告されている。⁸⁾

従って、*p*-type GaAs(100)では、ホットホールの余剰エネルギーが小さく、かつサブピコ秒で緩和してしまうため、*n*-type GaAs(100)で観測された数ピコ秒の早い減衰が生じないと考えられる。

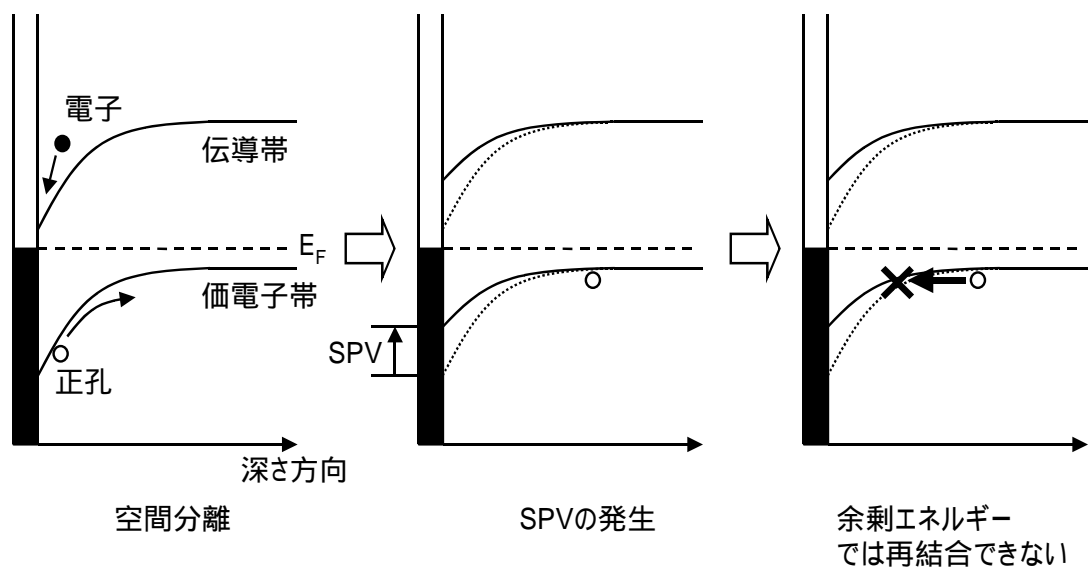


図 4-6 : *p*-type GaAs(100)における余剰エネルギーの効果。

4.3. 準熱平衡状態におけるSPVの減衰

ここでは *n*-type 及び *p*-type GaAs(100)におけるサブナノ秒の時間領域での SPV の減衰について考察する。*n*-type GaAs(100)で観測された 1000ps 以上の長寿命成分についてナノ秒より遅い減衰なため考察は行わない。

4.2.で述べたように、光励起されたキャリアの持つ余剰エネルギーは *p*-type ではサブピコ秒、*n*-type では数ピコ秒の時間でフォノン散乱によって失う。^{6,8)} 従って、サブナノ秒の時間領域におけるSPVの減衰は格子温度まで冷えた電子・正孔の再結合によるものである。*p*-type GaAs(100)においてマイクロ秒の時間領域における電子・正孔の再結合は、熱励起過程とトンネル過程の可能性があり、80Kにおいてはトンネルによる再結合過程が支配的という報告がなされている。⁹⁾

本実験で観測されたサブナノ秒の SPV の寿命を持つ減衰は、図 4-7 に示すように熱励起によってポテンシャル障壁を越える過程と伝導帯の底におけるトンネル過程が考えられる。一般的には、熱励起過程は熱電子放出理論による電流密度、トンネル過程は時間に依存しないシュレディンガー方程式と WKB 近似によるトンネル確率によって求めることができる。しかし、単純なモデル計算では定量的に比較することが非常に難しい。従って、本実験で観測された SPV のサブナノ秒の減衰成分を熱励起過程とトンネル過程に分類し、定性的な考察を行う。これらの消滅過程の相対的寄与率は温度とドーパント濃度に依存する。定性的には、熱励起過程はポテンシャル障壁の大きさ、トンネル過程は SCR の大きさに依存する。

表 4-6 に試料のドーパントタイプ、濃度、温度におけるポテンシャル障壁、SCRの大きさとサブナノ秒の遅い減衰寿命を示す。SCRが大きいとトンネル過程は起こり難いので熱励起過程、一方、ドーパント濃度が高いとSCRが小さくなるためトンネル過程と考えられる。SCRの大きさで分類すると *n*-type GaAs(100)と *p*-type GaAs(100)のドーパント濃度 $3.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の試料は、SCRの大きさが数十nmあるためトンネル過程は考え難く熱励起過程に分類する。一方、*p*-type GaAs(100)のドーパント濃度 $1.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の試料は、SCRの大きさが数nmと非常に小さいためトンネル過程とする。

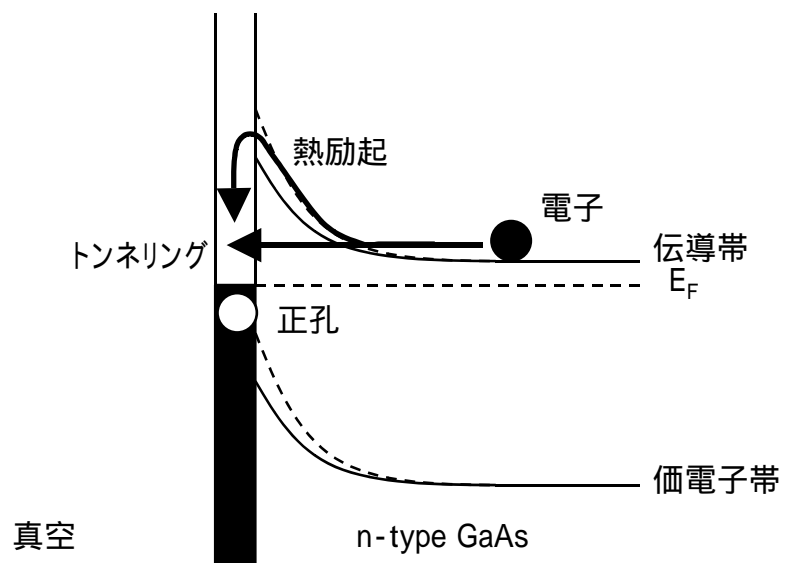
この仮定に基づいて、SCRの大きさと寿命からSPVの減衰過程が熱励起とトンネルのどちらが支配的か調べる。定性的には、トンネル過程が支配的な場合は、SCRが大きくなるとトンネル確率が下がるため減衰の寿命は長くなり、逆にSCRが小さくなるとトンネル確率が上がるため寿命は短くなる。始めに *n*-type GaAs(100)について考える。ドーパント濃度 $4.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の試料において 80K から 300K になった場合、SCRが大きくなって温度が上がると寿命が短くなっている。これは温度の効果によって寿命が短くなっていると考えられるため、熱励起過程による可能性が高く、トンネル過程とは矛盾する。次に、300Kにおいてドーパント濃度を $3.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ から $1.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ に変えた場合はSCRが小さくなり寿命が長くなっている。これもトンネル過程とは矛盾するため熱励起過程による可能性が高い。このドーパント濃度における *n*-type GaAs(100)は、SCRの大きさによって分類したと矛盾していない。

次に *p*-type GaAs(100)について考える。ドーパント濃度 $1.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の試料において 80K

から 300K になった場合、SCR はほとんど変化しておらず、温度が上がり寿命が短くなっているため、熱励起過程と考えられる。次に、300K においてドーパント濃度を $3.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ から $1.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ に変えた場合は、SCR が小さくなり寿命が短くなっているため、トンネル過程の寄与が考えられる。このように、300K のドーパント濃度 $1.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ における *p*-type GaAs(100) は、SCR の大きさによって分類しただけでは説明できず、SCR が小さいことによるトンネル過程と 300K であることによる熱励起過程の両方の可能性がある。

これらのことから、SCR が数十 nm と大きい場合は温度に依らずトンネル過程は考え難く、熱励起過程による再結合が考えられる。SCR が数 nm と小さくて低温の場合はトンネル過程の可能性もある。ドーパント濃度 $1.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の *p*-type における 300K では熱励起過程とトンネル過程が共存していると考えられる。

(a)



(b)

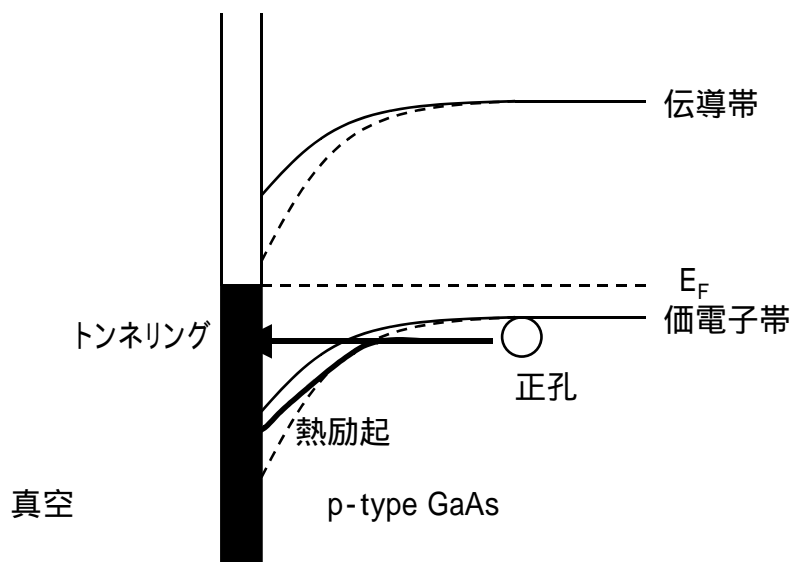


図 4-7：キャリアが格子温度まで冷めた場合の SPV の減衰過程。(a)：*n*-type。(b)：*p*-type。

表 4-6：試料のドーパントタイプ、濃度、温度におけるポテンシャル障壁、SCR の大きさとサブナノ秒の遅い減衰寿命。

(a) : *n*-type GaAs(100)

ドーパント濃度 (cm ⁻³)	<i>n</i> -type 4.5 × 10 ¹⁷	<i>n</i> -type 1.2 × 10 ¹⁸	<i>n</i> -type 1.2 × 10 ¹⁸
温度 (K)	300	300	80
ポテンシャル障壁 (meV)	850	810	370
SCR (nm)	52	31	21
遅い減衰寿命 (ps)	210	430	1220

(b) : *p*-type GaAs(100)

ドーパント濃度 (cm ⁻³)	<i>p</i> -type 3.0 × 10 ¹⁷	<i>p</i> -type 1.3 × 10 ¹⁹	<i>p</i> -type 1.3 × 10 ¹⁹
温度 (K)	300	300	80
ポテンシャル障壁 (meV)	420	420	175
SCR (nm)	45	6.8	4.4
減衰寿命 (ps)	1180	220	780

4.4. 考察のまとめ

この章では、SPV の発生・減衰について時間領域にわけて考察を行ってきた。

図 4-8 に *n*-type GaAs(100)における SPV の発生・減衰過程を示す。*n*-type GaAs(100)において、光励起によって生成された電子・正孔対の空間分離に要する時間は、一次元モデルによって得られた立ち上がり時間と実験結果から立ち上がりが観測されなかったことから時間分解能 (430fs) より早いと考えられる。数ピコ秒の時間における SPV の減衰は、ホットエレクトロンが SPV 効果によってバンドの曲がりが増加したポテンシャル障壁を越えて正孔と再結合することで起きていると考えられる。その寿命は、ホットエレクトロンが格子温度まで緩和する過程が支配的である。サブナノ秒の時間における減衰は、SCR が数十 nm と大きいと熱励起によってポテンシャル障壁を越えて表面の正孔と再結合すると考えられる。

図 4-9 に *p*-type GaAs(100)における SPV の発生・減衰過程を示す。*p*-type GaAs(100)において、光励起によって生成された電子・正孔対の立ち上がりは 2 成分観測された。この 2 つの立ち上がりは、軽い正孔と重い正孔の有効質量を反映している可能性がある。*n*-type と同様に一次元モデルを用いた計算を行った結果、高いドーパント濃度より低いドーパント濃度の試料が立ち上がり時間は遅いという実験結果を定性的に説明できた。*p*-type において数ピコ秒の早い減衰が観測されなかったのは、ホットホールの余剰エネルギーが小さく、かつサブピコ秒で緩和してしまうためだと考えられる。サブピコ秒の時間における SPV の減衰は、ドーパント濃度と温度によって熱励起とトンネル過程があり、両方が共存している場合もある。

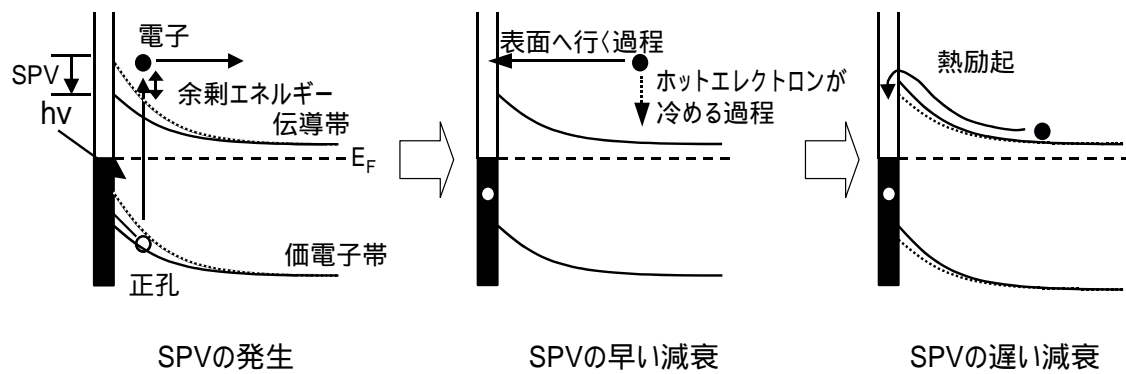


図 4-8 : *n*-type GaAs(100)における SPV の発生・減衰過程。

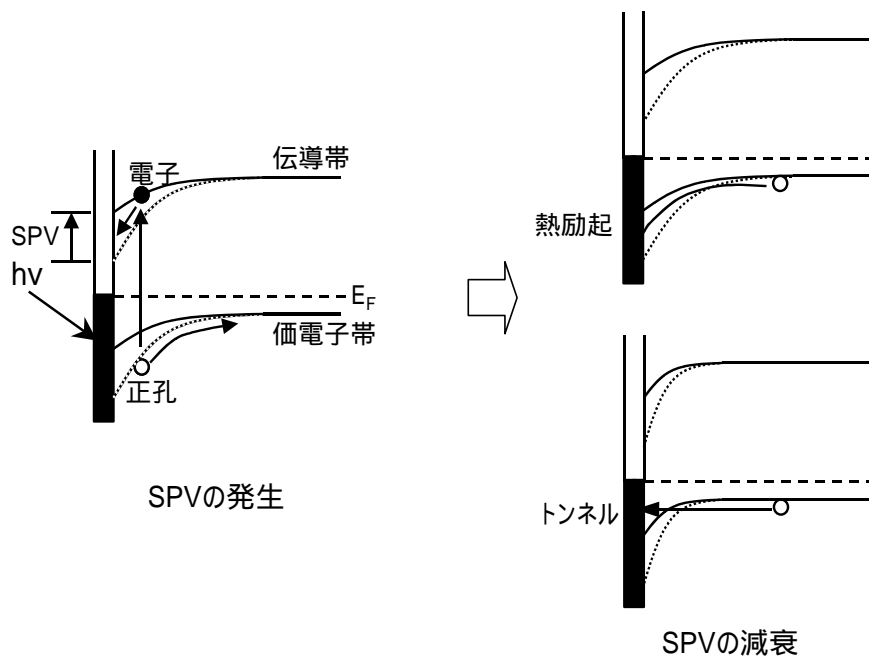


図 4-9 : *p*-type GaAs(100)における SPV の発生・減衰過程。

参考文献

- 1) P. M. Smith, M. Inoue, and J. Frey: Appl. Phys. Lett. **37** (1980) 797. “Electron velocity in Si and GaAs at very high electric fields”
- 2) T. Dekorsy, T. Pfeifer, W. Kütt, and H. Kurz: Phys. Rev. B **47** (1993) 3842. “Subpicosecond carrier transport in GaAs surface-space-charge fields”
- 3) S. M. Sze and Kwok K. Ng: *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 2006) 3rd ed.
- 4) P. Siffalovic, M. Drescher, and U. Heinzmann: Europhys. Lett. **60** (2002) 924. “Femtosecond time-resolved core-level photoelectron spectroscopy tracking surface photovoltage transients on *p*-GaAs”
- 5) C. A. Schmuttenmaer, C. C. Miller, J. W. Herman, J. Cao, D. A. Mantell, Y. Gao, and R. J. D. Miller: Chem. Phys. **205** (1996) 91. “Femtosecond time-resolved photoemission study of hot electron relaxation at the GaAs(100) surface”
- 6) C. V. Shank, R. L. Fork, R. F. Leheny, and J. Shah: Phys. Rev. Lett. **42** (1979) 112. “Dynamics of Photoexcited GaAs Band-Edge Absorption with Subpicosecond Resolution”
- 7) E. Grilli, M. Gizzi, and R. Zamboni: Phys. Rev. B **45** (1992) 1638. “High-precision determination of the temperature dependence of the fundamental energy gap in gallium arsenide”
- 8) X. Q. Zhou, K. Leo, and H. Kurz: Phys. Rev. B **45** (1992) 3886. “Ultrafast relaxation of photoexcited holes in n-doped III- compounds studied by femtosecond luminescence”
- 9) S. Tanaka, S. D. Moré, K. Takahashi, and M. Kamada: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 659. “Dynamics of Surface Photovoltage Effects on Clean and Negative Electron Affinity Surface of *p*-GaAs(100)”

5. 結論

本研究では、*n*-type 及び *p*-type GaAs(100)においてフェムト秒からピコ秒の時間領域における SPV の時間変化を光励起による非平衡電子状態のダイナミクスを基に調べることを目的とした。そのために、サブピコ秒からピコ秒の時間領域におけるレーザー2光子による光電子分光測定を行った。測定効率を向上させて試料の経時変化を防ぐため、ポンプ光非照射を含む各遅延時間の光電子スペクトルを連続的に測定できるように PC で制御した。また、光電子放出は三倍高調波の2光子励起を使用しているため、ポンプ光の光路長を制御することでプローブ光のビームサイズ・位置の変化を防ぎ安定して測定できるようにした。本実験で得られた結果を以下にまとめる。

- *n*-type 及び *p*-type GaAs(100)において SPV 効果による光電子スペクトルのエネルギーシフトを観測した。
- 得られた時間分解価電子帯光電子スペクトルから SPV の時間変化を求めた。その結果、*n*-type GaAs(100)では立ち上がりを観測することはできなかったが、数ピコ秒で急速に減衰する成分、数百ピコ秒かけてゆっくり減衰する成分と 300K でのみ 1000ps 以上の長寿命成分が観測された。
- *p*-type GaAs(100)で得られた SPV の時間変化からは、ドーパント濃度によって異なる2成分の立ち上がりと数百ピコ秒程度で減衰する成分が観測された。

実験で得られた結果を基に SPV の発生・減衰過程について行った考察を以下にまとめる。

- *n*-type GaAs(100)における SPV の立ち上がりは観測することができなかったが、モデル計算と他の報告から時間分解能と同程度の時間で SPV が立ち上がっていると推測できた。
- *p*-type GaAs(100)において SPV の立ち上がりを観測することができた。*p*-type において SPV の立ち上がりが観測された理由は、電子に比べて正孔のドリフト速度が一桁程度遅いためだと考えられる。また、観測された立ち上がりは2成分であった。この2つの立ち上がり時間は、軽い正孔と重い正孔の有効質量に対応している可能性がある。*n*-type と同様に一次元モデルを用いた計算を行った結果、高いドーパント濃度より低いドーパント濃度の試料が立ち上がり時間は遅いという実験結果を定性的に説明できた。
- *n*-type において観測された数ピコ秒の減衰は、ホットエレクトロンが寄与した SPV の減衰と結論つけた。フォノン散乱により余剰エネルギーを失う前の電子は、ポテンシャル障壁よりエネルギーを持っているためポテンシャル障壁を越えて表面の正孔と再結合することが可能である。
- *p*-type は、正孔がポテンシャル障壁を越えて表面の電子と再結合するが、正孔の余剰エネルギーは小さく、寿命も短いことから余剰エネルギーによる SPV の減衰は起きない。
- 数百ピコ秒より遅い SPV の減衰は熱励起過程とトンネル過程によると考えられる。SCRが数 10nm と大きい場合は温度に依らずトンネル過程は考え難く、熱励起過程に

よる再結合が考えられる。SCRが数nmと小さい場合はトンネル過程の可能性もあるが、ドープ濃度 $1.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の p -type における 300K では熱励起とトンネルが共存している。

以上、 n -type 及び p -type GaAs(100)でのフェムト秒からピコ秒の時間領域における SPV の時間変化について、光励起による非平衡電子状態のダイナミクスを基に、SPV の発生と減衰のメカニズムについて理解することができた。

6. 今後の課題

ここでは本研究で得られた結果を更に発展させる上で将来重要であると考えられる点を今後の課題として幾つか述べておく。

本研究では、*n*-type において観測された数ピコ秒の減衰は、ホットエレクトロンが寄与した SPV の減衰と結論つけた。この早い減衰成分は、励起光強度に依らず一定であった。励起光強度を大きく変化させて測定した場合、早い減衰成分が励起光強度にどのように依存を示すか、またポンプ光の光子エネルギーを変えることで電子の余剰エネルギーを変化させた場合に早い減衰寿命がどのようになるか調べることはモデルを更に検証する上で非常に重要だと考えられる。本研究では、数百ピコ秒の減衰について定性的な議論に留めているが、より遅い時間領域を含めた統一的な SPV の減衰について、モデルを用いた数値計算による定量的な議論の必要がある。

本研究では、GaAs(100)においてフェムト秒からピコ秒の時間領域における SPV の時間変化をレーザー2 光子による光電子分光法を用いて測定した。このレーザー2 光子による光電子測定は、GaAs(100)だけでなく他の物質についても応用することが可能である。例えば、フォトカソードとして研究されている超格子、NEA の試料における超高速時間分解測定を行い SPV の時間変化を調べることは加速器科学への応用面から重要である。

測定手法を改良することで更に以下のような発展的な分光法が考えられる。現在、伝導帯の状態密度を直接観測する手法として逆光電子分光測定が存在する。この測定は電子線を試料へ入射し、電子が非占有電子状態へ遷移する時に放出される光子を検出する方法である。今回用いたポンプ プローブ光電子分光測定を応用し、ポンプ光で伝導帯に励起した電子をプローブ光で観測し、かつ角度分解することが可能になれば、伝導帯のバンド分散を直接観測できる新たな分光法となる。この分光法は、逆光電子分光測定に変わる手法になると考えられる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、全般にわたり絶え間なくご指導をいただいた鎌田雅夫先生に深く感謝します。先生からご教示いただいた研究に対する姿勢は、今後多いに役立つと思います。高橋和敏先生には、実験を進める上で様々なご指導、援助をしていただきました。先生の協力なしでは本研究をここまで進めることはできなかったと思います。東純平先生には、研究全般にわたり多くのことを教えていただきました。日ごろのご指導のほか、本論文を作成する上で、適切かつ有益な議論をしていただきました。その議論の内容は問題点を整理するのに大変役立ちました。また、杉山陽栄氏をはじめとするシンクロトロン光応用研究センターの方々には常に温かい援助をしていただきました。おかげで楽しく、そして刺激に満ちた大学院生活をおくることができました。

お世話になったこれらの方々にあらためて厚くお礼申し上げます。

付録

GaAs(100)における 1 光子励起と 2 光子励起による光電子スペクトルの違い

本文の第三章では、三倍高調波の 2 光子励起によって GaAs(100)における時間分解価電子帯光電子スペクトルとそのシフト量の時間変化について調べた結果を述べた。ここでは、三倍高調波の 2 光子励起と光子エネルギーの近い 1 光子励起のスペクトルの違いについて述べる。

測定は、Saga Light Source の佐賀大学ビームラインのエンドステーション BL13B で行った。光源は蓄積リングの偏光電磁石からの光で、光子エネルギーは 2 ~ 120eV を用いることができる。光子エネルギー 20eV におけるシステム全体のエネルギー分解能は約 70meV である。今回、測定に用いた光子エネルギーは 11.5eV である。

試料は、砒素キャップをした *n*-type GaAs(100) (Si doped $3.0 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$) を用いた。清浄表面は、砒素キャップを真空中でアニーリングして除去することで得た。アニーリング温度は 870K である。

図 A(a) に 1 光子励起によって得られた光電子スペクトルを示す。図 A(b) には比較のためにレーザー 2 光子励起によるドーパント濃度 $1.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の *n*-type GaAs(100) における価電子帯光電子スペクトルを示す。横軸は束縛エネルギーである。

図 A(a) で示すように価電子帯のスペクトルを得ることができた。1 光子励起と 2 光子励起において、価電子帯の立ち上がりを比べるとエネルギー分解能の範囲内で同じである。すなわち、2 光子励起では、1 番目の光子で中間状態まで励起した後、エネルギー緩和前に 2 番目の光子で真空準位より高いエネルギー準位に励起されていると考えられる。したがって、2 光子励起による時間分解光電子測定によるスペクトルシフト量の時間変化から SPV 効果の情報を得ることが可能である。

図 A(a)、(b) から得られた価電子帯のスペクトル形状は、1 光子と 2 光子で大きく異なっている。この形状の違いは 2 つのことが原因として考えられる。1 つは、2 光子励起によって中間状態を経由したことによって、中間状態の状態密度を反映している。もう 1 つは、電子が光励起によって遷移する場合の選択則の違いである。例えば、占有された (始) 状態の *p* 軌道にある電子を光励起した場合には、非占有 (終) 状態の *s* 軌道か *d* 軌道にしか励起されず、*p* 軌道に対して励起されない。始状態が *p* 軌道である場合、1 光子だと終状態は *s* 軌道か *d* 軌道である。一方、2 光子励起の場合は、*p* 軌道から *s* 軌道か *d* 軌道の中間状態に励起される。その後、*s* 軌道か *d* 軌道から励起されるので終状態は *p* 軌道か *f* 軌道となり 1 光子励起の場合と異なる。

このように中間状態を経由するため、2 光子励起の場合は中間状態の状態密度を反映し、選択則の違いによって 1 光子励起と 2 光子励起によって始状態が同じでも終状態が違いうためにスペクトルの形状が異なる。

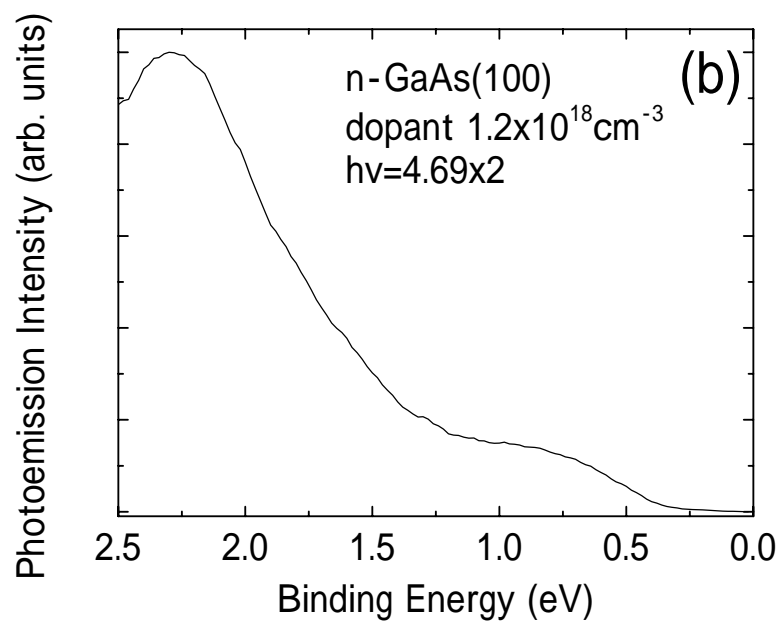
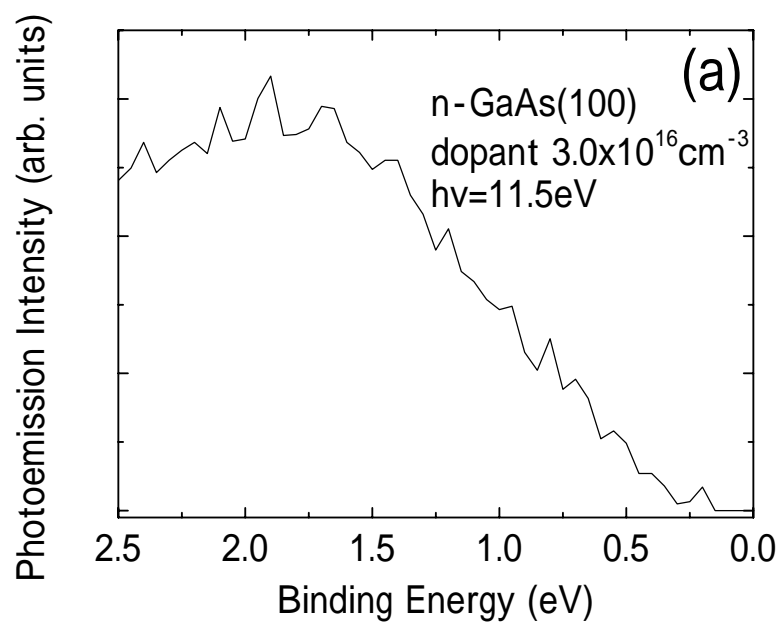


図 A : 価電子帯光電子スペクトル。(a) : 1 光子励起。(b) : 2 光子励起。

略語一覧

- SPV・・・Surface photo-voltage、表面光起電力
- NEA・・・Negative electron affinity、負の電子親和力
- SCR・・・Space charge region、空間電荷層
- XPS・・・X-ray photoemission spectroscopy、X線光電子分光法
- UPS・・・Ultraviolet photoemission spectroscopy、紫外線光電子分光法
- LEED・・・Low energy electron diffraction、低速電子線回折
- SHG・・・Second harmonic generation、第二次高調波発生
- THG・・・Third harmonic generation、第三次高調波発生